

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie mécanique

Développement de substrat compliant à base de  
nanocomposite graphene –silicium poreux pour  
l'hétéroépitaxie

Thèse de doctorat  
Spécialité : génie mécanique

Abderrahim BOUCHERIF

Sherbrooke (Québec) Canada

Aout 2018



## MEMBRES DU JURY

Richard ARÈS

---

Directeur

Serge CHARLEBOIS

---

Rapporteur

Maxime DARNON

---

Évaluateur

Denis MACHON

---

Évaluateur externe

"Discipline weighs ounces. Regret weighs tons."  
Jim Rohn



# RÉSUMÉ

Cette thèse évalue le potentiel d'une nouvelle gamme de substrats virtuels compliant à base de matériaux nanocomposites flexible ralliant le graphène et silicium poreux (GPSNC) pour l'hétéroépitaxie des semiconducteurs. En effet, les propriétés mécaniques améliorées du matériau nanocomposite GPSNC permettent au substrat virtuel de se déformer sous l'effet des contraintes mécaniques et d'accommoder les contraintes mécaniques liées au désaccord en paramètre de maille et/ou de coefficient de dilatation thermique lors de la croissance hétéroépitaxiale de semiconducteurs. Dans ces travaux, le substrat virtuel est développé puis évalué pour la croissance de nitrure de Gallium (GaN). La croissance de GaN de base est calibrée sur un nouveau réacteur épitaxial basé sur la technique d'épitaxie à jet chimique munit d'un concept d'injecteur focalisé permettant une utilisation haute efficacité des précurseurs. La mise en œuvre du procédé de carbonisation permet la croissance de graphène sur l'ensemble de la grande surface spécifique du Si poreux et a permis de débloquent un verrou majeur dans la fabrication du substrat virtuel compliant et de l'utilisation du silicium poreux comme substrat pour l'hétéroépitaxie en lui octroyant une stabilité thermique jusqu'à des températures de plus de 1050°C tout en conservant une grande flexibilité. Des résultats expérimentaux démontrent que le procédé de carbonisation permet d'ajuster le paramètre de maille de la couche GPSNC pour s'approcher du paramètre de maille de la couche épitaxiale. GPSNC répond à l'ensemble des propriétés nécessaires dans un substrat virtuel dont: la simplicité et le faible coût du procédé, mais aussi du fait de la possibilité d'accommoder des déformations de sa maille de plus de 4%. Un modèle pour la conception du substrat virtuel idéal est proposé et démontre un potentiel dans l'augmentation de l'épaisseur critique de relaxation au-delà de la limite conventionnelle tel que décrit dans la littérature. Une étude expérimentale comparative est réalisée par la croissance de GaN simultanément sur le substrat virtuel GPSNC/Si ainsi que sur un substrat de Si conventionnelle. La croissance de GaN révèle une densité de fissure 100 fois plus faible que celle relevée dans GaN/Si et suggère que GPSNC est une solution efficace pour la réduction des contraintes dans l'hétéroépitaxie GaN sur Si et démontre le grand potentiel de ce matériau dans son utilisation comme substrat virtuelle pour l'hétéroépitaxie.

**Mots-clés :** hétéroépitaxie, couche mince, nitrure de gallium, substrat virtuel, substrat compliant, pseudosubstrat, ingénierie des contraintes, silicium poreux, graphene, nanocomposite.



# REMERCIEMENT

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire d'épitaxie avancée (LÉA) à l'Institut Interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke.

Je voudrais remercier le professeur Richard Arès, mon directeur de thèse, de m'avoir encadré et pour tous les précieux conseils qu'il m'a donnés, je le remercie particulièrement pour son ouverture et son enthousiasme qui ont été un appui essentiel à la réalisation de ce projet. Je tiens aussi remercier le professeur Hassan Maher, à qui je suis très reconnaissant d'avoir partagé avec moi ses connaissances dans le domaine de la microfabrication au cours des innombrables discussions que l'on a pu avoir tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont aussi au professeur Serge Charlebois, qui a accepté d'être rapporteur de ce travail, ainsi qu'à Maxime Darnon et Denis Machon pour avoir accepté d'être les évaluateurs dans ce jury de soutenance de thèse.

Je témoigne aussi ma vive reconnaissance à tous ceux sans qui ce travail n'aurait pas pu avoir de résultats expérimentaux. Tout d'abord au professeur Andreas Ruediger et à Gitanjali Kolhatkar pour leur collaboration qui a donné lieu à des résultats exceptionnels. À Osemi Canada Inc. Avec Christian Dubuc et Hubert Pelletier ainsi qu'à mes amis, coauteurs et voisins de bureau Maxime Rondeau et Philippe Olivier Provost. Je tiens aussi à remercier particulièrement Guillaume Bertrand pour ces innombrables solutions pour résoudre tous les défis techniques ainsi que Benoît Couture pour son prêt de la précieuse bouteille d'acétylène qui a permis de réaliser les toutes premières expériences de synthèse de nanocomposite, une preuve de concept qui a été d'une contribution majeure dans le développement de ce projet. Je remercie aussi toute l'équipe de la salle blanche du 3IT, Étienne Grondin, Caroline Roy, René Labrecque, Daniel Blackburn, Pierre Langlois, Denis Pelé et Félix pour leurs aides précieuses et dont mon travail a pu bénéficier. Je remercie aussi Maïté Volatier et Guillaume Gommé ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé à la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie aussi tous mes amis avec qui j'ai tant ri tout au long de ces années.



Je remercie toute ma famille, tout d'abord mes parents et mes petites sœurs de m'avoir toujours soutenu et encouragé, à Ibtissem pour tous ces délicieux petits plats. Aux petits, Samy et Ines, qui ne me laisse jamais perdre le sourire, ainsi qu'à Soumia pour avoir été à mes côtés. Enfin, je tiens à remercier mon grand frère, mon modèle, mon mentor et mon ami, qui a toujours su me motiver à donner le meilleur de moi-même.



# TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Épitaxie en phase vapeur.....	4
1.3 Projet de recherche.....	6
1.4 Objectifs.....	6
1.4.1 OBJECTIF 1 : ÉVALUATION ET CALIBRATION DE LA CROISSANCE DE GAN PAR UNE NOUVELLE TECHNIQUE D'ÉPITAXIE « ÉPITAXIE PAR FAISCEAU CHIMIQUE FOCALISÉ ».....	6
1.4.2 OBJECTIF 2 : ÉLABORATION D'UN SUBSTRAT VIRTUEL À BAS COÛTS POUR LA CROISSANCE DE GAN DE HAUTE QUALITÉ. ....	7
1.4.3 OBJECTIF 3 : ÉTUDE EXPERIMENTAL DE LA CROISSANCE DE GAN SUR SUBSTRAT VIRTUELLE FLEXIBLE GPSNC.....	7
2. ÉTAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE DE NITRURE DE GALLIUM.....	8
2.1 Technique de synthèse du GaN.....	8
2.1.1 PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE HAUTE PRESSION DE GAN.....	9
2.1.2 HÉTÉROÉPITAXIE EN PHASE VAPEUR DU GAN.....	9
2.1.3 LE PROCÉDÉ CBE ET SES AVANTAGES POUR LA CROISSANCE ÉPITAXIALE .....	11
2.1.4 CROISSANCE ÉPITAXIALE DE GAN PAR CBE.....	12
2.2 Substrats pour l'hétéroépitaxie de GaN.....	12
2.3 Défauts structuraux dans le GaN.....	14
2.3.1 LES DISLOCATIONS.....	14
2.3.2 FISSURE À LA SURFACE.....	15
2.4 Techniques de réduction des défauts structuraux en hétéroépitaxie du GaN.....	16
2.4.1 TECHNIQUES DE COUCHES TAMPONS.....	16
2.4.2 TECHNIQUE DE STRUCTURATION DE SURFACE.....	17
2.5 Approche par substrats virtuels.....	19
2.6 Utilisation du Si poreux comme substrat pour l'hétéroépitaxie.....	20
2.7 Conclusion.....	22
3. TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION.....	24
3.1 Porosification.....	24

3.2	Carbonisation .....	25
3.3	Épitaxie .....	26
3.4	Techniques de caractérisation .....	28
3.4.1	DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD) : .....	28
3.4.2	MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (SEM) .....	30
3.4.3	AUTRES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION .....	33
4.	ARTICLE : DÉVELOPPEMENT DE LA CROISSANCE DE NITRURE DE GALLIUM PAR ÉPITAXIE À JET CHIMIQUE A INJECTION FOCALISÉE .....	35
4.1	Avant-propos.....	35
4.2	INTRODUCTION.....	39
4.3	INJECTOR DESIGN DESCRIPTION .....	40
4.4	EXPERIMENTAL SETUP .....	41
4.5	GAS FLUX PROFILE .....	42
4.6	MATERIAL GROWTH.....	45
4.7	SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	49
4.8	ACKNOWLEDGMENTS.....	49
5.	ARTICLE : DÉVELOPPEMENT DE SUBSTRAT COMPLIANT À BASE DE NANOCOMPOSITE GRAPHÈNE-SILICIUM MESOPOREUX .....	50
5.1	Avant-propos.....	50
5.2	Introduction .....	54
5.3	Results and Discussion.....	57
5.4	Conclusion.....	69
5.5	Experimental Section .....	69
5.6	Supporting Information .....	71
	CRITICAL THICKNESS OF RELAXATION OF POROUS SI .....	71
	COMPLIANT SUBSTRATE DESIGN RULES .....	72
	SUPPLEMENTARY FIGURES .....	73
6.	ARTICLE : COUCHE TAMPON À BASE DE NANOCOMPOSITES DE GRAPHÈNE- SILICIUM POREUX POUR LA RÉDUCTION DE FISSURES DE SURFACE DANS L'HÉTÉROÉPITAXIE GAN .....	75
6.1	Avant-propos.....	75
7.	CONCLUSION .....	85
7.1	Contributions originales .....	86
7.2	Perspectives.....	87



# LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 Demande mondiale d'énergie en quadrillion de BTU .....	1
Figure 1. 2 Énergies de bande interdite à 300K de semi-conducteurs III-V, tracées à partir des données dans (Vurgaftman et al 2001) et (Vurgaftman et Meyer 2003). Pour les nitrures, seules les propriétés de la structure hexagonale sont illustrées. La plage d'énergie correspondant au spectre visible est également indiquée. ....	3
Figure 1. 3 Figure de mérite des performances de GaN , Si et GaAs pour les applications de puissance et d'hyper fréquence. ....	3
Figure 1. 4 Structure typique de HEMT à base de GaN: Les couches épitaxiales sont indiquées en vert. La position du 2DEG est à l'interface GaN / AlGaIn où le bord de la bande de conduction descend en dessous du niveau de Fermi dans le diagramme de bande. ....	4
Figure 1. 5 Schéma simplifier de la croissance épitaxiale de nitrure de gallium par épitaxie en phase vapeur .....	5
Figure 2. 1 Les cercles ouverts montrent des données expérimentales pour l'épaisseur critique d'une couche d'alliage $GexSi_{1-x}$ en fonction de du contenu en Ge. Le désaccord de maille varie de 0 à 4,2% à $x = 1$ . La courbe inférieure (tiret) montre les résultats du calcul de Van der Merwe. La courbe pointillée donne l'épaisseur critique de la couche calculée à partir de la théorie de l'équilibre mécanique (Matthews et Blakeslee). La courbe en trait plein donne les résultats obtenus par l'approche par bilan énergétique de People et Bean. [9] .....	15
Figure 2. 2 schéma simplifier du procédé de croissance épitaxiale latéral (ELOG) de GaN. a) masquage de la surface de la couche tampon de GaN par photolithographie b) croissance d'îlots de GaN dans les zones ouvertes c) coalescence latérale des îlots de GaN et Illustration du principe de réduction des dislocations traversante par ELOG .....	18
Figure 2. 3 Illustration de l'état e contrainte d'un substrat mince d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique de relaxation sous l'effet de la croissance d'une couche épitaxiale a) mince et d'une couche épitaxiale b) épaisse. Dans a) la couche et le substrat sont tous deux déformés, car ils partagent la contrainte du système. Dans b) la couche épaisse est relaxée et retourne à son paramètre de maille naturelle alors que le substrat mince est contraint et agit comme une couche pseudomorphique. ....	20
Figure 2. 4 Valeur numérique du module de Young de silicium poreux comparé à différents résultats expérimentaux [31] .....	21

Figure 3. 1 Celule de porosification de substrats 2 pouce de silicium. Model D4CELL fourni par Kymosis Inc.....	25
Figure 3. 2 four à tube carbolite <sup>TM</sup> utilisé pour le depot chimique en phase vapeur de graphène	26
Figure 3. 3 Réacteur d'épitaxie développé en colabration avec Osemi Canada inc. utilisé pour la croissance épitaxiale de nitrure de gallium. ....	28
Figure 3. 4 Définition des angles dans le montage de diffractometre Bragg-Brentano .....	29
Figure 3. 5 Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage.....	30
Figure 3. 6 Radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon en microscope électronique à balayage.....	33
Figure 4. 1 Schematic layout of the focused beam injector design.....	41
Figure 4. 2 Schematic layout of the experimental setup for flux profile characterization. The distance separating the injector from the surface of the substrate is $D=5$ cm and the dashed line X represents the mobile ion gauge motion range.....	42
Figure 4. 3 (Color online) Radial flux distributions exiting the coaxial injector for the (a) inner gas injection path and (b) outer gas injection path. The plot shows the experimental flux values as measured through the MIG (black square points), the simulated profile considering a molecular flow regime in the vertical section of the injector (red solid line), and the simulated injection profiles considering a loss of the molecular regime within the vertical section of the injector (blue dashed line). ....	43
Figure 4. 4 (Color online) FWHM of HRXRD rocking curves for GaN(002) reflection of different GaN layers thickness before and after a 1 $\mu\text{m}$ -thick GaN layer is grown on a 1 $\mu\text{m}$ -thick GaN MOCVD template, including data from the literature.[16] (Inset) Rocking curves before and after the growth of the GaN layer for the (002) reflections with FWHM of 674 and 594 arcsecs, respectively.....	47
Figure 4. 5 Low-temperature PL ( $T=20\text{K}$ ) spectra of the 1 $\mu\text{m}$ -thick GaN layer grown on a 1 $\mu\text{m}$ -thick GaN MOCVD template. (Inset) Room-temperature PL ( $T=300\text{K}$ ) spectra of the sample. ...	48
Figure 4. 6 (Color online) Carrier concentration and mobility of Si-doped GaN samples obtained from Hall-effect measurements at room temperature.[2][21][22] .....	48
Figure 5. C1 Article sélectioné pour la couverture du journal Small (Volume 13 N°18 edition 10 Mai 2017)	<a href="#"><u>52</u></a>

Figure 5. 1 Schematic view of the virtual substrate fabrication process flow: a) bulk Si b) mesoporous Si(mPSi) on bulk Si c) detached mPSi free membrane, d) graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) free membrane, e) epilayer growth on compliant GPSNC free membrane f) picture of the mPSi free membrane detached from a 4 inch silicon wafer. ....	58
Figure 5. 2 Raman spectra of a) pristine mesoporous Si and b), c), and d) GCPSNC carbonized at 500°C, 650°C and 800°C respectively. The D, G(D'), 2D and D+G carbon peaks are labeled. ....	59
Figure 5. 3 Cross sectional SEM micrographs of a) as formed mesoporous Si (mPSi) and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 650°C. c) and d) present respectively SEM images of the same samples after annealing at 900°C (the scale shown in (b) applies to all (a, c, d) images). ....	60
Figure 5. 4 $\omega$ -2 $\theta$ diffraction patterns of the symmetrical (111) reflections where B and P correspond to the “porous layer” and the “bulk” portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi, b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 500°C, c) GPSNC carbonized at 650°C and d) GPSNC carbonized at 800°C. ....	61
Figure 5. 5 Reciprocal space maps of the symmetrical (1 1 1) reflections where B and P correspond to the “porous layer” and the “bulk” portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 500°C, and c) GPSNC carbonized at 650°C. ....	62
Figure 5. 6 Reciprocal space mappings of the asymmetrical (2 2 4) reflections where B and P correspond to the porous layer and the bulk portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 500°C, and c) GPSNC carbonized at 650°C. Above, a simplified schematic presenting the relationship between the perpendicular and parallel lattice parameters of the bulk and porous layers. ....	64
Figure 5. 7 Critical layer thickness of a porous silicon layer for different material porosities. The experimental data from GPSNC carbonized at 500°C (square) and 650°C (triangle) are included for comparison. ....	65
Figure 5. 8 Si Raman shift of a free standing GPSNC membrane (full red line) and a GPSNC on Si sample (blue dashed line). Both samples were carbonized at 650°C. The lattice parameter relationship between the porous layer and the bulk layer is schematically presented for both samples showing that a) the GPSNC free membrane is fully relaxed and that b) the GPSNC on Si sample is coherently strained. ....	67
Figure 5. 9 Dependence of the effective critical thickness on the substrate thickness and as a function of the layer porosity. Both axes were normalized to the critical thickness for an infinitely thick substrate. ....	69
Figure 5.S 1 Raman spectra of a) pristine mesoporous Si and b), c), and d) GCPSNC carbonized at 500°C, 650°C and 800°C respectively. The Si and D, G(D') carbon peaks are labeled. Dashed line represent the Si-C bond signal position. ....	74



Figure 5.S 2 Cross sectional SEM micrograph of a graphene mesoporous Si nanocomposite sample on bulk Silicon. .... 74

Figure 6. 1 Schematic view of the virtual substrate fabrication process flow: a) bulk Si, b) mesoporous Si(PS) on bulk Si(111), c) graphene–mesoporous Si nanocomposite (GPSNC), d) GaN epilayer growth on GPSNC buffer layer.

Figure 6. 2 Cross sectional SEM micrographs of a) as formed porous Si. b), c) and d) show a GaN layer grown respectively on bulk Si(111), as formed porous Si and graphene porous silicon nanocomposite flexible buffer layers.

Figure 6. 3  $\omega$ – $2\theta$  diffraction patterns of the symmetrical reflections for (a) a typical graphene porous silicon nanocomposite layer on Si and for a GaN on AlN epilayers grown on (b) bulk Si(111) and on (c) graphene–mesoporous Si nanocomposite (GPSNC). Solid lines represent the GPSNC, bulk Si and GaN expected diffraction angles respectively.

Figure 6. 4 Nomarski interferential microscopy of GaN on (a) bulk silicon and on (b) graphene-porous Si nanocomposite

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1 Propriétés générales des substrats utilisés pour la croissance des matériaux III-N...13

Tableau 4. 1 The estimated injection profile efficiency and uniformity for the inner and outer injection paths .....45

# LISTE DES ACRONYMES

BTU :	British Thermal Unit
CBE:	Chemical Beam Epitaxy
CVD :	Chemical vapor deposition
EDS/EDX :	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy
FWHM:	Full Width At Half Maximum
GaN :	Gallium Nitride
GPSNC:	Graphene Porosou Silicon Nanocomposite
HEMT	High Electron Mobility Transistor
HVPE:	Halyde Vapor Phase Epitaxy
MBE:	Molecular Beam Epitaxy
MOCVD:	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
mPSi:	Mesoporous Silicon
PL :	Photoluminescence
PSi :	Porous Silicon
RSM :	Reciprocal Space Map
SEM :	Scaning Electron Microscopie
XRD :	X-Ray Diffraction





# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

L'énergie et l'environnement représentent deux des plus grands défis de la société humaine. R. Smalley, titulaire du prix Nobel en chimie avait estimé que l'énergie constitue le premier problème que l'humanité se devra d'adresser dans les cinquante prochaines années. En effet, la consommation énergétique mondiale augmente d'année en année, et on s'attend à une augmentation de plus de 28 % en 2040 par rapport à la consommation observée en 2015, telle qu'illustrée dans la figure 1.1. À cette date, les prédictions suggèrent que les sources fossiles telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel seront encore les principales sources d'énergie et représenteront plus de 77 % de la consommation énergétique mondiale. Ceci a de lourdes conséquences environnementales d'une part, par l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, mais aussi par la pollution de l'air et de l'eau qu'entraîne l'exploitation de ces sources. Il devient indispensable d'utiliser des sources d'énergie plus propre ainsi que de réduire la consommation énergétique grâce à une meilleure gestion et une consommation plus efficace de l'énergie pour réduire ces impacts environnementaux.

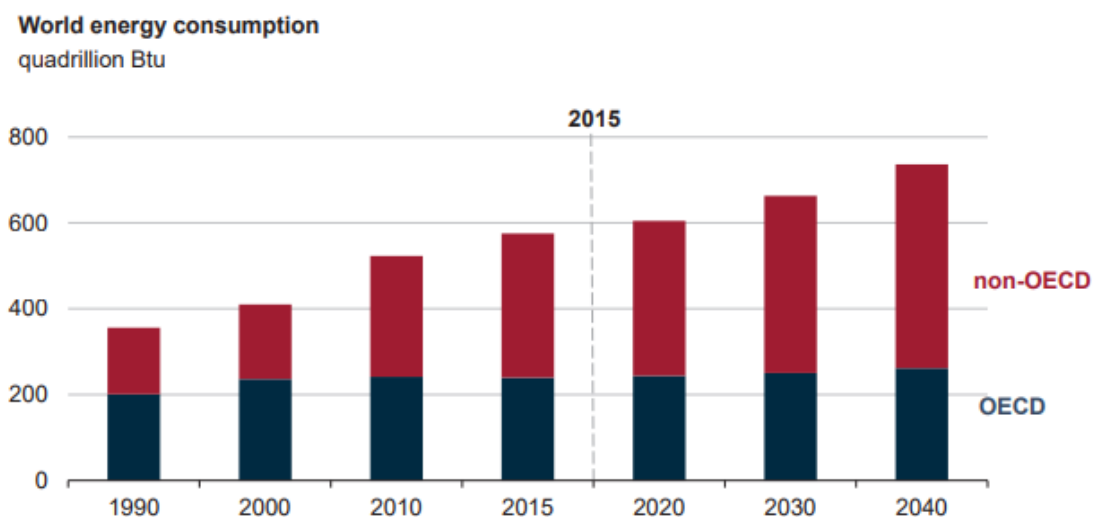


Figure 1. 1 Projections de la consommation mondial d'énergie en PBTU (PetaBritish Thermal Unit) pour les region du monde member du OECD(Organization for Economic Cooperation and Development) et les non member[1]

Les dispositifs à base de semiconducteur présente plusieurs alternatives technologiques prometteuses et efficaces pour répondre aux défis énergétiques et environnementaux à travers différents types de dispositifs tels que les cellules solaires multijonctions comme sources d'énergie renouvelables, les batteries lithium ion à base de semiconducteur poreux pour le stockage d'énergie, ainsi que des diodes électroluminescentes (LED) et les convertisseurs à base de semiconducteurs pour permettre une utilisation plus efficace de l'énergie. Le nitrure de gallium (GaN) est l'un des matériaux semi-conducteurs les plus prometteurs dans ce domaine. En effet, ce matériau permet de fabriquer des dispositifs électroniques et optoélectroniques, dont les performances sont parmi les meilleures pour les applications de conversion d'énergie ainsi que pour l'éclairage. Ceci avait été souligné par le comité Nobel en 2014 qui a attribué le prix Nobel de physique à trois professeurs fondateurs du domaine des diodes électroluminescentes (LED) bleues à base de GaN, soient les professeurs Shuji Nakamura de l'université de Californie à Santa Barbara ainsi que Isamu Akasaki et Hiroshi Amano de l'université de Nagoya au Japon. En effet, l'éclairage représente plus de 19 % de la consommation électrique mondiale et environ 6 % des émissions de gaz à effet de serre. Les DEL fabriquées à partir de GaN permettent une réduction de la consommation énergétique liée à l'éclairage de près de 95 %. En effet, le GaN et ses alliages à base d'Al et d'In sont des éléments clés pour ces applications. Ce sont des matériaux à bande interdite directe qui permettent une détection et une émission très efficace, et ce dans une très large gamme de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet (UV) avec les alliages à base d'Al jusqu'au proche infrarouge grâce aux alliages à base d'indium tel qu'illustré dans la figure 1.2.

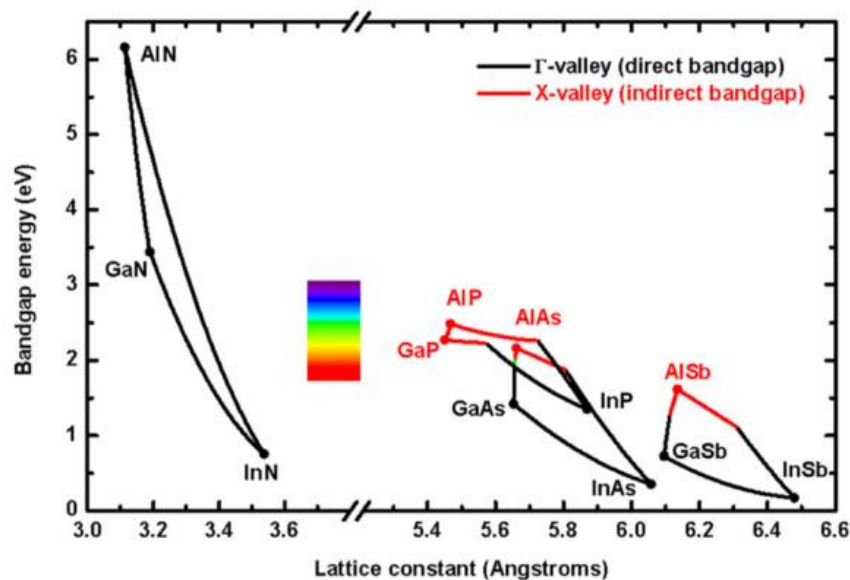


Figure 1. 2 Énergies de bande interdite à 300K de semi-conducteurs III-V, tracées à partir des données dans (Vurgaftman et al 2001) et (Vurgaftman et Meyer 2003). Pour les nitrures, seules les propriétés de la structure hexagonale sont illustrées. La plage d'énergie correspondant au spectre visible est également indiquée.[2]

Dans les dispositifs classiques de conversion électrique, jusqu'à 10 % de la puissance est perdue sous forme de chaleur. L'utilisation de dispositifs à base de GaN pour la conversion permet de réduire ces pertes. Grâce à sa large bande interdite, le GaN dispose de propriétés physiques supérieures à celle des semi-conducteurs classiques tels que le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs) pour les applications de puissance et d'hyperfréquence. La figure 1.3 compare les performances du GaN à celle du Si et du GaAs et montre que dans le cas précis des applications en circuits de puissance, la domination du GaN est sans équivoque.

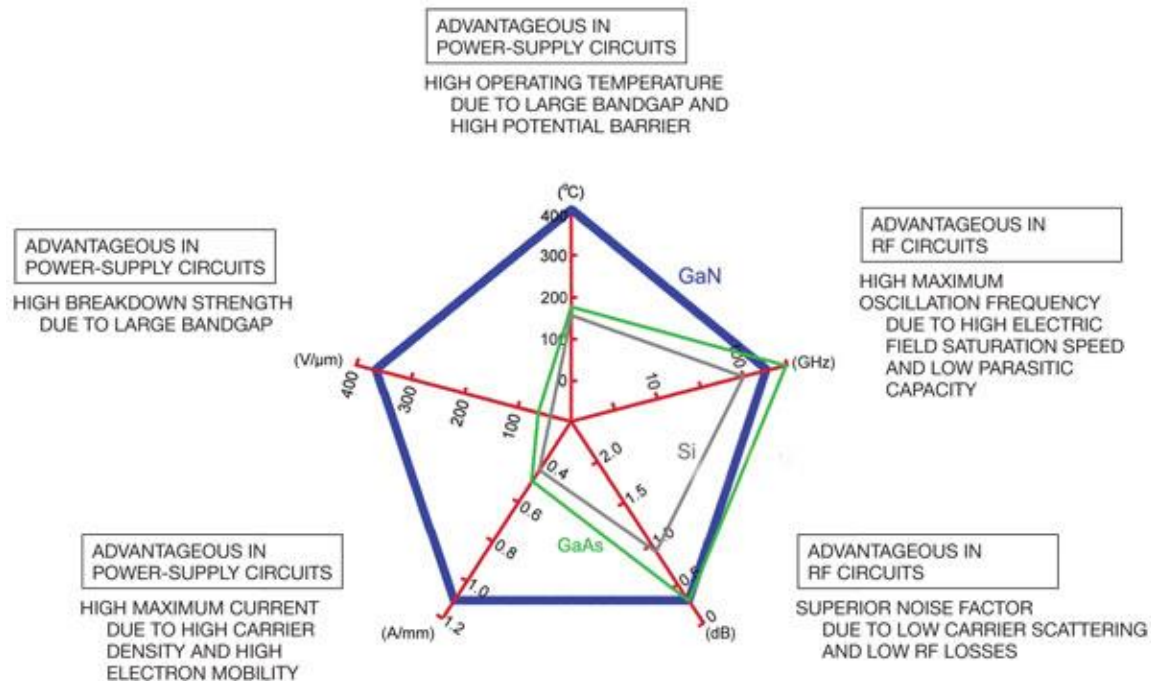


Figure 1. 3 Figure de mérite des performances de GaN (courbe bleue), Si (courbe grise) et GaAs (courbe verte) pour les applications de puissance et d'hyper fréquence.

Ces dispositifs sont des éléments essentiels pour les circuits de conversions tels que ceux utilisés dans les systèmes photovoltaïques ou encore dans les voitures électriques. L'utilisation de dispositifs basés sur le GaN permet aussi une meilleure tenue en température ainsi qu'une meilleure efficacité de conversion grâce à la diminution des pertes dans le système de conversion. Ces performances sont obtenues grâce au transistor à haute mobilité d'électrons (HEMT). Un schéma d'une structure typique d'un transistor à haute mobilité d'électron est présenté à la figure 1.4.



L'hétérojonction du GaN avec ses alliages à base d'aluminium (Al) a la particularité de confiner des électrons et de créer un gaz bidimensionnel d'électron (2DEG) à l'interface AlGa<sub>x</sub>N/GaN. C'est grâce à la densité élevée des électrons dans le 2DEG et de leur grande mobilité que les HEMT disposent de performances supérieures.

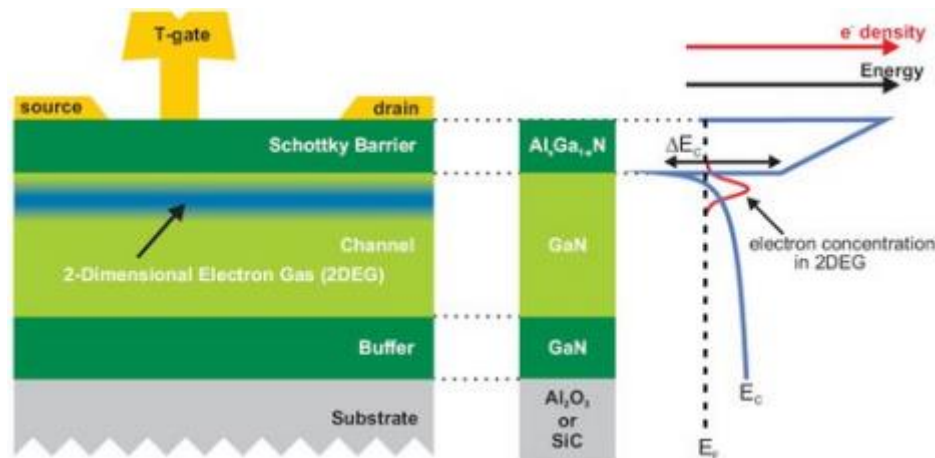


Figure 1. 4 Structure typique de HEMT à base de GaN. Les couches épitaxiales sont indiquées en vert. La position du 2DEG est à l'interface GaN/AlGa<sub>x</sub>N où le bord de la bande de conduction descend en dessous du niveau de Fermi dans le diagramme de bande.

## 1.2 Épitaxie en phase vapeur

L'épitaxie en phase vapeur est une technique qui permet la croissance orientée d'une couche monocristalline de semi-conducteur par rapport à un autre cristal semi-conducteur monocristallin appelé substrat. La figure 1.5 montre un schéma simplifié d'un système épitaxial de GaN. Ce procédé est l'un des piliers de la microélectronique, car il permet la synthèse de plusieurs matériaux semiconducteurs, notamment le GaN qui serait autrement très difficile de réaliser par d'autres techniques. Pour l'épitaxie de GaN, cette technique emploie un flux gazeux contenant les éléments constitutifs de la couche Ga et N est injecté à la surface du substrat. Le chauffage du substrat permet de fournir l'énergie nécessaire à la formation de la couche mince monocristalline de GaN. Le réseau cristallin du substrat utilisé pour l'épitaxie doit posséder un certain nombre d'éléments de symétrie avec la couche épitaxiale, ce qui inclut : faire partie de la même famille cristalline et de disposer de paramètres de maille et de coefficient de dilatation thermique (CTE) similaires entre les deux matériaux. La présence d'un désaccord dans les propriétés structurales des deux

matériaux favorise la création de défauts structuraux dans la couche épitaxiale ce qui peut affecter la performance des dispositifs électroniques.

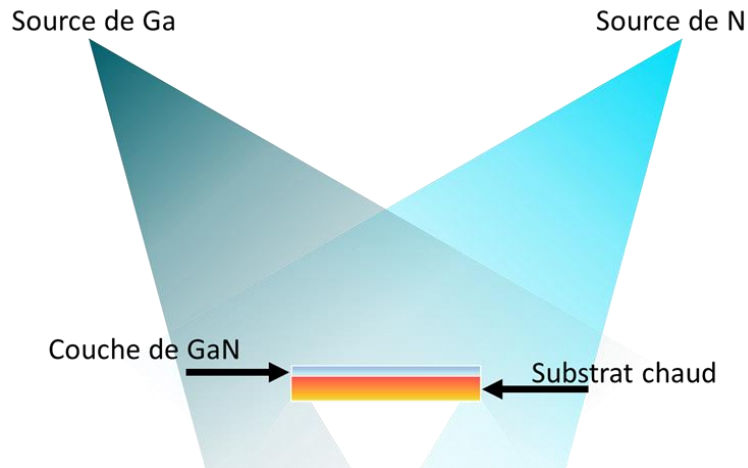


Figure 1. 5 Schémas simplifié de la croissance épitaxiale de nitrure de gallium par épitaxie en phase vapeur

Des dispositifs électroniques de plus en plus performants sont développés par épitaxie chaque année. Cependant, le procédé d'épitaxie, lui, ne voit que très peu de changement et reste encore confronté à des défis, tel que le nombre limité de substrats disponible pour l'épitaxie qui limite le type de matériaux qu'il est possible de synthétiser avec une qualité suffisante pour les dispositifs. Ou encore, le coût élevé associé au procédé d'épitaxie.

On peut identifier deux facteurs responsables du coût élevé de ce procédé. Le premier est lié à une utilisation inefficace des précurseurs de croissance. En effet, l'efficacité d'utilisation des précurseurs dans les méthodes de dépôts épitaxiales utilisées dans l'industrie est inférieure à 10 % ce qui crée un grand gaspillage de ces réactifs coûteux et entraîne une utilisation intensive des systèmes de filtrage pour traiter les effluents dangereux, augmentant de ce fait le coût et l'impact écologique du procédé de synthèse.

Le prix des substrats utilisés peut aussi contribuer à l'augmentation des coûts du procédé. Par exemple dans le cas de la croissance de GaN des substrats très coûteux de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de carbure de silicium (6H-SiC) sont souvent utilisés. L'utilisation du Si comme substrat pour la croissance de GaN a été proposé dans la littérature pour la réduction du coût, ainsi que pour

favoriser l'industrialisation du GaN en l'introduisant dans les procédés matures de microfabrication du Si. Cependant, du fait du grand désaccord de paramètre de maille et de CTE entre Si et GaN, la croissance de GaN de bonne qualité cristalline sur Si est un défi, car elle demande l'utilisation de techniques complexes et coûteuses et donne comme résultats du GaN avec une densité de défauts. Relativement élevée (les différentes approches de synthèse de GaN sur Si sont décrites dans le chapitre 2).

### 1.3 Projet de recherche

Le laboratoire d'épitaxie avancée a pour ambition une revision majeure du procédé épitaxiale dans son ensemble.

Dans ce contexte, cette thèse propose la qualification d'un nouveau réacteur épitaxial à haute efficacité d'injection ainsi que la calibration des conditions de croissance de GaN à l'état de l'art. Dans la seconde partie de cette thèse un nouveau concept de substrat flexible pour l'hétéroépitaxie est développer à fin d'élargir la gamme de paramètres de maille accessible pour l'épitaxie. Ce substrat est fabriqué à base de nanocomposite synthétisé par une technique simple et à partir de deux des éléments les plus abondants sur terre qui sont le Si et le C ce qui permet aussi de réduire les coûts reliés aux substrats. Enfin, dans la dernière partie de ce manuscrit, une étude expérimentale est réalisée pour la croissance de GaN sur couche tampon GPSNC.

### 1.4 Objectifs.

Ce projet comprend trois objectifs principaux :

#### 1.4.1 Objectif 1 : Évaluation et calibration de la croissance de GaN par une nouvelle technique d'épitaxie « épitaxie par faisceau chimique focalisé »

Cahier des charges :

- Mettre en place un protocole de mesure pour la validation expérimentale de l'efficacité du nouveau design de l'injecteur du réacteur CBE.
- Calibration du procédé pour la croissance de GaN à l'état de l'art.

### 1.4.2 Objectif 2 : Élaboration d'un substrat virtuel à bas coûts pour la croissance de GaN de haute qualité.

Cahier des charges :

- Structure cristalline compatible avec la croissance épitaxiale de GaN.
- Maille cristalline ajustable
- Dois maintenir son intégrité mécanique pendant la croissance épitaxiale.
- Manipulable
- Procédé de modification doit être transférable pour des substrats de grande taille.
- Procédé reproductible
- Procédé industrialisable, simple et à faible coût

### 1.4.3 Objectif 3 : Étude expérimentale de la croissance de GaN sur substrat virtuel flexible GPSNC.

Cahier des charges :

- Stabilité structurelle du substrat virtuelle GPSNC lors de la croissance de GaN.
- Étude de l'effet de l'utilisation du substrat virtuel GPSNC sur la densité de défaut dans la couche épitaxiale GaN.

Le Chapitre qui suit présente une étude détaillée de l'état de l'art.

## CHAPITRE 2

# ÉTAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE DE NITRURE DE GALLIUM

Dans ce chapitre, les défis liés à la synthèse du nitrure de gallium (GaN) et des matériaux semi-conducteurs III-nitrure (III-N) seront identifiés. Une étude bibliographique sur les différentes méthodes proposées dans la littérature pour la synthèse de matériaux III-N à faible densité de défauts sera présentée.

Ci-dessous, les différents points discutés dans ce chapitre :

- Les techniques de synthèse du GaN
- Substrats pour l'hétéroépitaxie de GaN
- Défauts structuraux dans le GaN
- Techniques de réduction des défauts structuraux en hétéroépitaxie du GaN
- Approche par substrats virtuels
- Utilisation du Si poreux comme substrat pour l'hétéroépitaxie

### 2.1 Technique de synthèse du GaN

Le GaN et ses alliages à base d'Al et d'In sont très difficiles à synthétiser par les méthodes conventionnelles, telles que Czochralski et Bridgman–Stockbarger. En effet, les conditions extrêmes de pression et de température, nécessaires à leur synthèse[3] imposent des exigences trop importantes et coûteuses pour que les procédés soient développés. La synthèse de GaN produit souvent des matériaux fissurés et comportant une haute densité de défauts structuraux. Ces défauts limitent les performances des dispositifs électroniques basés sur le GaN. L'origine des défauts et leurs effets néfastes seront discutés ci-bas.

### 2.1.1 Procédé de synthèse haute pression de GaN

Certains fournisseurs industriels tels que Ammono Inc. proposent des substrats de GaN réalisés par un procédé haute pression « Ammonothermal technology ». Ces substrats de GaN disposent de la meilleure qualité cristalline sur le marché avec une densité de dislocations traversantes aussi basse que  $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$  [4]. Cependant, ces substrats de GaN ne sont disponibles qu'en petite dimension et avec un diamètre maximum de 2 pouces. Ils sont aussi extrêmement coûteux. Ces deux facteurs limitent grandement leur utilisation dans l'industrie de la microélectronique. Cette limite fait en sorte que l'écrasante majorité des dispositifs à base de GaN sont fabriqués par le dépôt de matériau cristallin sur un substrat d'un autre matériau. Les matériaux les plus utilisés sont le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) et le silicium ( $\text{Si}$ ).

### 2.1.2 Hétéroépitaxie en phase vapeur du GaN

Différentes techniques d'épitaxie en phase vapeur sont utilisées pour la croissance de GaN et de ses alliages avec l'aluminium ( $\text{AlGaN}$ ) et l'indium ( $\text{InGaN}$ ). Ces techniques permettent de s'affranchir de l'utilisation de substrats de GaN et d'utiliser d'autres substrats monocristallins tels que l'utilisation de substrat de Si qui permet de profiter de plusieurs de ses avantages, comme les grandes tailles de plaque, une meilleure conductivité thermique et son coût extrêmement bas.

L'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques ou « metalorganic vapor phase epitaxy » (MOVPE) s'impose comme la technique la plus utilisée dans l'industrie de l'épitaxie de manière générale ainsi que pour la synthèse du GaN. Cette technique dispose de plusieurs atouts qui favorisent son utilisation industrielle. En effet, la MOVPE permet des taux de croissance élevés, atteignant  $30 \mu\text{m/h}$ , ainsi que la croissance simultanée sur plusieurs substrats. Par exemple, le réacteur AIXTRON 2800G4 HT permet la croissance sur 42 substrats de 2 pouces ou 6 substrats de 6 pouces simultanément. Ceci permet d'obtenir des matériaux aux propriétés uniformes sur l'ensemble du substrat et de manière très reproductible. Malgré les avantages de cette technique pour la production de matériaux III-N, les hautes températures nécessaires pour la croissance MOVPE peuvent être limitantes pour la qualité du matériau crû. En effet, les hautes températures peuvent favoriser des réactions parasites à la surface du substrat lors de l'étape de nucléation ce qui dégrade l'interface entre le substrat et la couche de GaN ou encore de provoquer de l'interdiffusion entre de dopant et autres matériaux aux interfaces des hétérostructures. La pression des précurseurs dans le réacteur provoque aussi des réactions indésirables peuvent apparaître dans

la phase vapeur pour se cristalliser sous forme de flocons ou en créant un dépôt sur les murs du réacteur. Ces deux effets contribuent au gaspillage de précurseurs chimiques très coûteux et augmentent la fréquence des maintenances lourdes et coûteuses, ce qui limite le temps des opérations.

L'épitanie par jet moléculaire ou « Molecular beam epitaxy » (MBE) a aussi été utilisée pour la croissance des matériaux III-N. Cette technique permet la croissance des matériaux sous vide poussé (UHV) et utilise des sources métalliques pour les éléments de groupe III. Une source plasma de  $N_2$  est souvent utilisée comme source de l'élément N. Du fait de la nature de ses précurseurs, cette technique permet de réaliser des croissances à plus basse température, ce qui est avantageux pour la croissance de certains matériaux tels que l'obtention d'alliages III-N à haute concentration d'Indium. L'UHV est aussi un grand avantage dans cette technique, car il permet une réduction significative de la densité d'impuretés indésirables dans les matériaux crûs, ce qui est critique pour les propriétés électriques et structurelles des matériaux. Ainsi cette technique permet d'obtenir le meilleur GaN de type p par dopage au magnésium. Cependant, une des grandes limitations du procédé MBE est son très faible taux de croissance, souvent bien inférieur à  $1 \mu\text{m/h}$ . Un autre point à considérer est la complexité technique des équipements nécessaires.

La technique épitanie en phase vapeur d'halogènes « Halide vapor phase epitaxy » (HVPE) permet des taux de croissance très élevés de plus de  $200 \mu\text{m/h}$ . [5], [6]. Cet avantage de la technique est exploité pour la croissance de couches de GaN dont l'épaisseur peut atteindre près de 1 mm. Ces couches épaisses sont souvent détachées du substrat pour former un substrat autonome de GaN [5]. Cependant, les couches HVPE sont connues pour leurs fortes concentrations d'oxygène et de silicium, dont l'origine est souvent attribuée au tube en quartz utilisé pour la chambre de réaction dans ces techniques. Les couches produites comportent une concentration de donneurs très élevée allant de  $10^{17}$  à  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  [6], [7] prévenant leur utilisation dans plusieurs dispositifs. Le haut taux de croissance peut aussi être considéré comme un handicap du fait qu'il empêche d'avoir un contrôle précis et de faire des hétérostructures fines telles que celles utilisées dans les transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT).

### 2.1.3 Le procédé CBE et ses avantages pour la croissance épitaxiale

Le procédé d'épitaxie à jet chimique (CBE) est un procédé d'épitaxie en phase vapeur dont les caractéristiques le posent à l'intersection entre le MOVPE et le MBE. Ce procédé utilise des vapeurs organométalliques comme précurseur d'éléments du groupe III et des sources d'hydrures comme précurseurs des éléments de groupe V. Ainsi, pour la croissance de semi-conducteurs composés III-N, les précurseurs utilisés sont les organométalliques triéthylgallium (TEGa), triméthylaluminium (TMAI) et triméthylindium (TMIn) comme source d'éléments III. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est souvent utilisé comme source d'atomes d'azote (N). Un environnement UHV est maintenu dans la chambre de croissance et un élément chauffant permet un chauffage par radiation du substrat semi-conducteur utilisé pour l'épitaxie. La différence de pression entre la pression de vapeur des précurseurs et le vide du réacteur permet l'obtention du flux de précurseurs sans l'utilisation de gaz porteurs. Ce flux est dirigé vers la surface du substrat semi-conducteur en régime moléculaire ce qui évite toute réaction entre les précurseurs avant d'atteindre la surface du substrat. Les précurseurs sont adsorbés à la surface du substrat chaud et sont décomposés par pyrolyse. Suite à cela les éléments III et N réagissent pour former des liaisons covalentes avec les liaisons pendantes du substrat ainsi qu'entre eux pour permettre la croissance épitaxiale d'une couche de semi-conducteur III-N. L'uniformité de flux de précurseurs à la surface du substrat est un élément essentiel pour permettre l'homogénéisation des propriétés de la couche épitaxiale sur l'ensemble du substrat. Dans l'approche conventionnelle utilisée dans les réacteurs d'épitaxie CBE et MBE, l'uniformité est obtenue par la combinaison d'une injection diffuse des précurseurs et de la rotation du substrat. Dans cette configuration, l'uniformité est obtenue aux dépens de l'efficacité d'injection. En effet, seule une fraction (inférieure à 10%) des molécules de précurseurs injectées atteint le substrat, le reste étant perdu dans le système de pompage ou sur les murs et autres éléments du réacteur. Cette faible efficacité d'utilisation des précurseurs, ne créent pas seulement des problèmes d'augmentation des coûts, mais elle augmente aussi la quantité de matériau recouvrant les murs de la chambre de réaction, avec pour résultat une augmentation du temps d'arrêt étendu des réacteurs d'épitaxie. Or, en industrie, toute perte de temps ou arrêt de production engendre des coûts. Le procédé CBE par contre, est très peu utilisé. Cependant, cette technique dispose de plusieurs spécificités qui seraient très avantageuses pour la production industrielle de couches épitaxiales. En effet, dans des travaux passés du Laboratoire d'Épitaxie Avancé, effectués par Laurent Isnard un modèle a été proposé pour la prédiction des profils d'injection de flux de gaz en



régime moléculaire. En effet, en régime moléculaire, il n'y a pas d'interaction entre les molécules composant le gaz injecté. Par conséquent, la trajectoire de ces molécules dépend essentiellement de la géométrie de l'injecteur. Cette limite permet la conception d'injecteurs qui s'assurent que la majeure partie des molécules de précurseurs injectés atteignent le substrat de manière uniforme. Cette géométrie peut permettre d'obtenir le degré d'uniformité, sans l'utilisation de la rotation du substrat et de ce fait permettrait de concevoir des systèmes d'épitanie simplifiés sans pièces mobiles.

#### 2.1.4 Croissance épitanie de GaN par CBE

Le procédé CBE a été utilisé pour la croissance de différents matériaux semi-conducteurs III-V incluant le GaAs, l'InP et leurs alliages. Cependant, le procédé MOCVD est plus répandu et plus utilisé pour les applications industrielles, ce qui a fait qu'aujourd'hui le procédé CBE est très peu utilisé en particulier pour la croissance de GaN. Au cours des années 90, différents travaux ont été initiés pour la croissance de GaN par CBE. Shen et al.[8], ont pu démontrer du GaN crû par CBE sur substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 6H-SiC. Le matériau crû démontre une qualité et des propriétés très similaires à ceux obtenus avec d'autres techniques d'épitanie. Cependant, peu de travaux ont été rapportés dans la littérature scientifique depuis. Un des objectifs de cette thèse est le développement de la croissance de GaN par la technique CBE. À cet effet, un nouveau concept de réacteur CBE sera utilisé. Ce réacteur a été développé en collaboration des partenaires industriels, dont Osemi Canada Inc. Sa conception vise une injection de précurseurs focalisée sur le substrat pour une utilisation plus efficace. Plus de détails sur le réacteur sont donnés dans le chapitre 3.

### 2.2 Substrats pour l'hétéroépitanie de GaN

À ce jour, il est difficile et très coûteux de synthétiser du GaN en volume pour fabriquer des substrats. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres matériaux comme substrat afin de garder les coûts de production suffisamment bas pour permettre la commercialisation des dispositifs fabriqués à partir des matériaux déposés. Ces substrats alternatifs doivent avoir une structure cristalline très similaire à celle des couches de GaN pour assurer la qualité des couches. De plus, le substrat doit pouvoir maintenir son intégrité sous les conditions de croissance, dont les températures élevées, pouvant souvent surpasser les 1000C. Plusieurs substrats semi-conducteurs ont été proposés pour la croissance de GaN, les matériaux les plus utilisés sont le carbure de silicium (SiC), le saphir

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le silicium (Si). Le tableau 2.1 résume différentes propriétés de GaN et AlN et leurs relations avec différents substrats.

Tableau 2. 1 Propriétés générales des substrats utilisés pour la croissance des matériaux III-N[9]

	GaN	AlN	6H-SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si(111)
<b>Paramètre de maille dans le plan (Å)</b>	3,189	3,112	3,081	4,759	3,84
<b>Désaccord de maille avec GaN (%)</b>	0	+2,5	+3,5	+16,1	-17
<b>Coefficient de dilatation thermique (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>)</b>	5,59	4,2	4,7	7,5	2,59
<b>Différence de coefficient de dilatation avec le GaN (%)</b>	0	+33.1	+18,9	-25,5	+116
<b>Conductivité thermique (W cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	4.1	5.9	0.41	4.9	1.3
<b>Point de fusion (K)</b>	>2000	3500	3102	2303	1690
<b>Coûts</b>	\$\$\$\$	\$\$\$\$	\$\$\$	\$\$	\$

Le SiC sous la forme de son polymorphe 6H est le substrat qui dispose du plus faible désaccord de maille avec le GaN et permet la croissance de GaN avec la plus faible densité de défauts. Cependant, les substrats 6H-SiC sont plus coûteux que les autres alternatives.

Les substrats Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont aussi été utilisés pour la croissance de GaN des semi-conducteurs III-N, en particulier pour les applications optoélectroniques. Cependant, ces substrats ont une grande différence de coefficient de dilatation thermique ( $\Delta\alpha$ ) et une très faible conductivité thermique ce qui est problématique pour les applications de hautes puissances.

Le Si (111) a aussi été utilisé comme substrat pour la croissance de GaN. Son utilisation permet plusieurs avantages notamment grâce à son faible coût et sa grande disponibilité. Le silicium peut aussi être produit en plaque de grande dimension et de qualité structurale inégalée. La croissance de GaN sur Si permet aussi l'utilisation des procédés matures de la technologie CMOS et la coïntégration des performances supérieures des dispositifs GaN aux technologies Si pour ajouter des fonctionnalités au CMOS[10]. Cependant, l'utilisation de Si pour la croissance de GaN impose un grand défi, car comme le montre le tableau 2.1, les désaccords de maille (-17%) et de dilatation thermique (+116%) sont extrêmes, occasionnant des problèmes importants de défauts structuraux et de fissuration des couches. La section suivante traite de ces aspects.

## 2.3 Défauts structuraux dans le GaN

Les grands désaccords de paramètre de maille ( $\Delta a_{||}$ ) et de coefficient de dilatation thermique ( $\Delta\alpha$ ) entre la couche épitaxiale de GaN et le substrat Si sont responsables de plusieurs problèmes structuraux lors de la croissance épitaxiale. Nous allons traiter des deux phénomènes principaux, soit la formation de dislocations dans le cristal épitaxié, et la fissuration des couches pendant ou à la suite du dépôt.

### 2.3.1 Les dislocations

Lors de la croissance d'une couche épitaxiale sur un substrat de paramètre de maille différent, la couche épitaxiale adopte le paramètre de maille latéral du substrat et sera contrainte. Cette contrainte sera en tension si la maille planaire ( $a_{||}$ ) de la couche épitaxiale est plus grande que celle du substrat de Si(111), alors que l'on observera une contrainte en compression dans la situation inverse. La contrainte est proportionnelle au désaccord de maille et augmente avec l'épaisseur de la couche épitaxiale. Si l'énergie de contrainte est supérieure ou égale à une valeur limite, la couche subit une relaxation plastique par la création de défauts comme les dislocations.

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour prédire la formation des dislocations. Les modèles de Matthews et Blakeslee[11] et plus tard de People et Bean[12], [13], définissent, pour un désaccord de maille donné, une épaisseur limite à laquelle l'énergie de contrainte devient égale à l'énergie minimale de création de la dislocation. Cette épaisseur est appelée "épaisseur critique" de relaxation, notée  $h_c$ , définit l'épaisseur de couche épitaxiale pour laquelle la première dislocation est créée. La figure 2.1 est tirée de People et Bean[12], présente l'évolution de

l'épaisseur critique d'une couche d'alliage GeSi crû sur substrat de Si en fonction du désaccord de maille et compare les prédictions de trois modèles mathématiques aux résultats expérimentaux. Le modèle proposé par People et Bean, utilisant une approche de bilan d'énergie, est celui qui est le plus en accord avec les résultats expérimentaux.

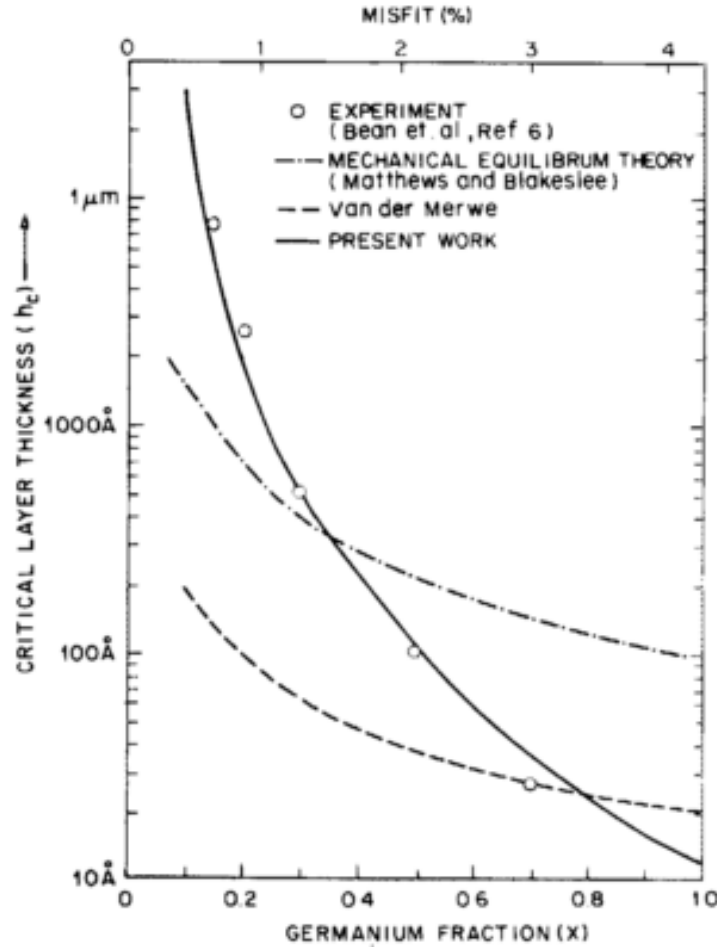


Figure 2. 1 Épaisseur critique d'une couche d'alliage  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  en fonction de du contenu en Ge. Le désaccord de maille varie de 0 à 4,2% à  $x = 1$ . La courbe inférieure (tiret) montre les résultats du calcul de Van der Merwe. La courbe pointillée donne l'épaisseur critique de la couche calculée à partir de la théorie de l'équilibre mécanique (Matthews et Blakeslee). La courbe en trait plein donne les résultats obtenus par l'approche par bilan énergétique de People et Bean. [12]

### 2.3.2 Fissure à la surface

La différence de coefficient de dilatation thermique entre le GaN et le substrat de Si induit la création d'une contrainte biaxiale. On parle alors de contrainte thermique. En effet, la croissance

épitaxiale impose de chauffer l'échantillon à très haute température puis de le refroidir vers la température de la pièce à la fin de la croissance. C'est souvent à l'étape de refroidissement de l'échantillon qu'une contrainte est créée dans la couche épitaxiale. Cette contrainte est proportionnelle à la différence de coefficient de dilatation thermique et à la différence de température et peut être décrite par l'équation 2.1.

$$\sigma_{thermique} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \Delta\alpha \Delta T \quad (2.1)$$

Où :

$\sigma_{thermique}$  : Contrainte thermique

$E_f$  : Module de Young de la couche mince

$\nu_f$  : Coefficient de poisson de la couche mince

$\Delta\alpha$  : différence de coefficient de dilatation thermique

$\Delta T$  : Différence entre la température de dépôt et la température ambiante (après refroidissement)

De manière similaire à celle du modèle de Matthews et Blakeslee [11], le modèle de Murray [14], [15] décrit une épaisseur critique pour laquelle l'énergie de contrainte biaxiale est égale à l'énergie de surface du plan de clivage qui définit l'énergie nécessaire pour la création d'une fissure à la surface.

## 2.4 Techniques de réduction des défauts structuraux en hétéroépitaxie du GaN

Plusieurs techniques ont été proposées pour la réduction des défauts dans le GaN par épitaxie.

### 2.4.1 Techniques de couches tampons

Lors de l'initiation de la croissance directe de GaN sur Si à haute température il y a formation d'un alliage eutectique entre le Si du substrat et le Ga provenant des précurseurs de croissance. Ceci

induit une gravure de la surface de Si qui dégrade la qualité de surface de la couche épitaxiale. Ce phénomène est connu sous le nom de « meltback etching » [9]. La méthode la plus populaire pour la croissance de GaN sur Si est de commencer par une couche initiale très mince de AlN. Celle-ci permet d'éviter la réaction du Ga et du Si à haute température. En MOVPE, la phase de nucléation est souvent réalisée par une prédose du précurseur d'Al, comme le TMAI, pour éviter la formation de nitrure à la surface [16]. La qualité de la couche de nucléation de AlN est fortement affectée par la température de croissance [17], le temps de la dose de TMA [16], le rapport des flux V / III [18] et l'épaisseur de la couche [19], [20]. Comme on peut s'y attendre, la qualité de la couche d'AlN a une incidence directe sur la qualité de la couche active de GaN que l'on déposera par la suite. Sur cette couche d'interface de AlN, on dépose une couche tampon d'AlGaIn avant le dépôt de la couche de GaN, ce qui permet de réduire son état de contrainte, avec pour effet de minimiser la courbure du substrat et ainsi diminuer la densité de dislocations traversantes dans la couche active de GaN. De plus, la qualité de l'AlN affecte fortement la gestion du stress dans la couche de GaN, ce qui réduit aussi la formation de fissures à la surface du GaN lors du refroidissement post-croissance. Afin de gérer la contrainte de la couche épitaxiale il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble de la structure que l'on souhaite déposer pour pouvoir concevoir des couches tampons d'AlN et d'AlGaIn pouvant accommoder le stress de la structure et de la couche active de GaN [9].

#### 2.4.2 Technique de structuration de surface

En raison du grand désaccord de maille entre le Si et l'AlGaIn, les structures GaN crûes sur des substrats de Si montre une forte densité de dislocations traversantes, qui apparaissent dès les premiers moments de la croissance, ce qui n'est pas souhaitable pour les dispositifs de haute performance. La difficulté d'obtenir une faible densité de dislocation pour la croissance de GaN sur Si résulte non seulement du désaccord de paramètre de maille, mais aussi de l'épaisseur limitée de GaN qu'il est possible de croître sans l'apparition de fissures. Cela limite l'utilisation de nombreuses méthodes de réduction TD (dislocations traversantes) telle que l'ELOG (surcroissance épitaxiale latérale), qui ont été appliquées avec succès aux couches de GaN crûes sur des substrats en saphir ou de SiC.

La surcroissance latérale épitaxiale est une technique de réduction de défaut efficace [21], qui a été utilisée avec succès pour la croissance de GaN de haute qualité sur substrat de saphir [22]–[25]. Selon cette méthode, un masque (habituellement  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiO}_2$ ) est déposé et fabriqué par

lithographie au-dessus d'une couche de GaN. Le masque est constitué de fenêtres sous forme de rayures ou de trous de différentes formes (triangulaire, hexagonal...), espacées de manière régulière. Lors de la croissance de GaN par MOVPE, la couche de GaN se forme d'abord dans les trous, à partir du substrat exposé. La nature du masque prévient la croissance sur sa surface. Une fois que l'épaisseur de la couche déposée excède celle du masque et que les trous sont remplis, la croissance passe en mode planaire et les îlots formés par les couches émergeant des trous se développent latéralement. Les conditions de croissance sont alors modifiées pour favoriser la croissance latérale. Après un certain temps de croissance, les îlots finissent par se rejoindre et la couche retrouve sa nature planaire. Grâce à cette méthode, les dislocations émergentes sont localisées près des trous originaux du masque. La figure 2.2 illustre le principe de réduction de dislocation par ELOG. Durant ce processus, les dislocations sont courbées vers l'orientation [11-22] ce qui permet d'augmenter la probabilité de recombinaison des dislocations et de leurs éliminations et de ce fait la réduction de la densité de dislocations traversantes.

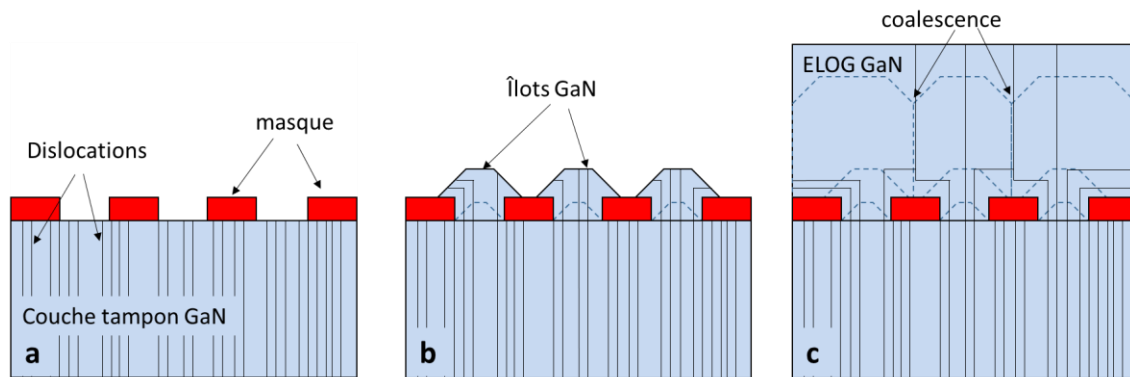


Figure 2. 2 schéma simplifier du procédé de croissance épitaxiale latérale (ELOG) de GaN.  
a) masquage de la surface de la couche tampon de GaN par photolithographie b) croissance d'îlots de GaN dans les zones ouvertes c) coalescence latérale des îlots de GaN et Illustration du principe de réduction des dislocations traversante par ELOG

La surcroissance latérale de GaN sur Si(111) a été étudiée par plusieurs groupes[26]–[29]. La coalescence totale de la couche épitaxiale a été démontrée avec succès par l'utilisation de masques ayant une grande période (  $10\mu\text{m}$  ) [30]. Grâce à cette méthode, la densité de dislocations a pu être réduite de deux ordres de grandeur soit de  $8 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  à  $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  à la fois dans la couche tampon de GaN et dans la couche obtenue par surcroissance latérale. Les couches de GaN de bonne qualité cristalline ainsi produites ont permis l'amélioration des propriétés optoélectroniques de la couche

et des dispositifs fabriqués à l'aide de celle-ci. Cependant, des microfissures ont été observées sur la surface de GaN, indiquant que la gestion des contraintes demeure la principale difficulté lors de l'utilisation de la méthode ELOG pour la réduction de la densité de dislocation.

## 2.5 Approche par substrats virtuels

Une approche alternative aux substrats monocristallins en désaccord de maille pour l'hétéroépitaxie est proposée par S. Leite[31] du groupe du professeur Atwater. Dans cette approche, il est proposé de concevoir un substrat virtuel dont le paramètre de maille est ajustable et prérégulé, afin qu'il soit en accord avec la couche épitaxiale. À cet effet les auteurs proposent la croissance épitaxiale d'une couche pseudomorphique d'InGaAs de 40 nm sur substrat d'InP. À la fin de la croissance, la couche épitaxiale est recouverte de 2 mm de résine thermoplastique pour la relaxation élastique, le support et la manipulation de la couche d'InGaAs. Enfin la couche d'InP est gravée sélectivement et la couche d'InGaAs est reportée sur le substrat hôte de SiO<sub>2</sub>/Si. La couche de InGaAs ainsi transférée, adhère à la surface du substrat hôte par une liaison de type Van der Waals. Enfin la couche de résine est enlevée et le substrat virtuel peut être utilisé pour l'épitaxie. Bien qu'il permette de réaliser des couches à paramètre de maille adapté, ce procédé est très complexe et coûteux, car il repose sur l'utilisation de substrat dispendieux d'InP et qu'il est nécessaire de graver entièrement ce dernier pour le détachement de la couche. En 1991, Lo [32] a proposé une approche qui permet la croissance de couches épitaxiales pseudomorphiques dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique de relaxation. Cette approche s'appuie sur l'utilisation d'un substrat virtuel compliant qui est un substrat avec un paramètre de maille pouvant se conformer à la couche épitaxiale, la figure 2.3 illustre le principe de cette approche.

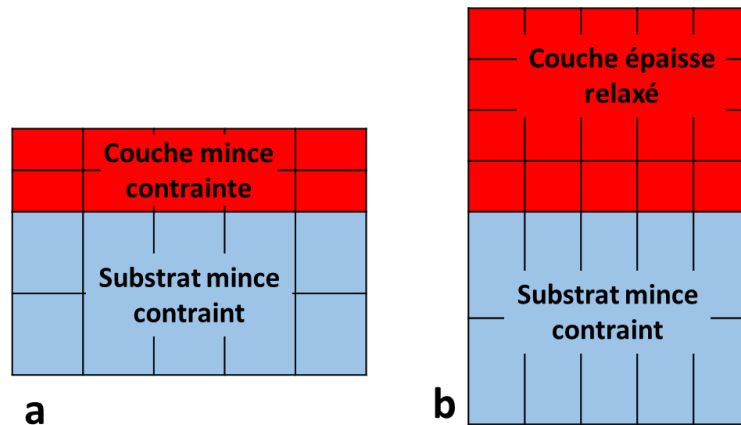




Figure 2. 3 Illustration de l'état de contrainte d'un substrat mince d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique de relaxation sous l'effet de la croissance d'une couche épitaxiale a) mince et d'une couche épitaxiale b) épaisse. Dans a) la couche et le substrat sont tous deux déformés, car ils partagent la contrainte du système. Dans b) la couche épaisse est relaxée et retourne à son paramètre de maille naturelle alors que le substrat mince est contraint et agit comme une couche pseudomorphique compliant.

Pour obtenir un substrat virtuel avec de telles propriétés, Lo et al. proposent de réduire l'épaisseur du substrat à une épaisseur inférieure à son épaisseur critique de relaxation, de cette manière la croissance d'une couche épitaxiale dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique de relaxation va contraindre le substrat mince sans pour cela provoquer de relaxation plastique dans ce dernier étant donné que son épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique de relaxation. Un tel système permettrait la croissance épitaxiale d'une couche aussi épaisse que désirée, sans la création de défauts. Bien que très prometteuse conceptuellement, cette approche est très difficile à réaliser, considérant le grand défi technique que représente la manipulation de membranes dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres. En effet pour un désaccord de maille de 1% l'épaisseur du substrat utilisé devra être de moins de 200nm ce qui est très difficile à réaliser sur de grandes surfaces.

## 2.6 Utilisation du Si poreux comme substrat pour l'hétéroépitaxie

Le silicium poreux (SP) dispose de plusieurs avantages pour son utilisation comme substrat pour l'hétéroépitaxie. En effet la porosification de Si permet une nanostructuration autoassemblée de la surface par la création d'une large densité de nanopores à la surface du SP ce qui peut favoriser la croissance épitaxiale en mode nanohétéroépitaxie et réduire la densité de dislocations de manière significative. La porosification du Si permet aussi de réduire son module de Young de plus d'un ordre de grandeur[33]. Ceci en fait un matériau très flexible motivant sa sélection pour des applications de couches tampons intermédiaires pour l'épitaxie de plusieurs matériaux semi-conducteurs, dans le but de réduire la contrainte de la couche épitaxiale et de se fait d'en réduire ou même éliminer les défauts comme les dislocations traversantes et les fissures de la surface de la couche épitaxiale.

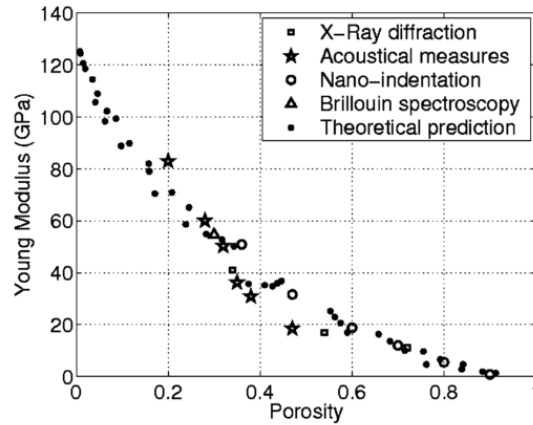


Figure 2. 4 Valeurs numériques du module de Young de silicium poreux comparé à différents résultats expérimentaux [31]

Le SP a été utilisé comme substrat pour la croissance de différents matériaux tels que SiGe[34], GaN[35]–[38], GaAs[39] et Ge[40], mais seules des améliorations mineures ont été observées. La première tentative de croissance de GaN sur SP est présentée par les travaux effectués par A. Matoussi *et al.* en 2008[35], où une couche de SP est proposée comme couche intermédiaire pour la croissance de GaN sur Si(001) dans le but de réduire les contraintes biaxiales dues à la différence de coefficient de dilatation thermique ( $\Delta\alpha$ ) entre la couche épitaxiale de GaN et le substrat de Si. La couche de GaN est crûe par MOVPE. Le résultat de la croissance est une couche polycristalline de GaN où les deux phases cristallines, cubique et hexagonale, coexistent, mais avec une croissance préférentielle de la structure hexagonale. Des fissures apparentes à la surface indiquent que dans cette approche, la couche de SP n'est pas suffisante pour réduire efficacement les contraintes dues à  $\Delta\alpha$ . Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces résultats. Premièrement, il est préférable d'utiliser l'orientation (111) du Si, car cette orientation cristalline permet d'avoir une symétrie hexagonale en surface, ce qui donne une meilleure correspondance entre le paramètre de maille du Si et du GaN. Il faut aussi considérer l'effet « meltback etching » qui dégrade significativement l'interface entre le Si et le GaN lors de la croissance directe de GaN sur Si. Dans des travaux entrepris par H. Ishikawa et al en 2008[36], la croissance de GaN avec une couche tampon d'AlN a été réalisée sur une couche de SP fabriquée à partir de Si(111). Cela a permis la croissance de GaN monocristallin dans sa phase hexagonale avec une qualité cristalline (DRX montre une LMH0002= 1290 arc.sec) supérieure à celle obtenue sur Si massif de même structure. Cependant, la surface du GaN montre des trous hexagonaux à la surface de la couche épitaxiale de

GaN. Une caractérisation MEB de l'échantillon en vue de coupe révèle que le substrat de SP a subi un changement drastique de sa morphologie, se transformant en une structure dense contenant de cavités microscopiques entre la couche de GaN et le substrat de Si. Ces cavités sont identifiées comme étant à l'origine de la dégradation de la surface de la couche épitaxiale de GaN. Un autre article publié par la même équipe de recherche en 2010[38], propose l'utilisation d'une couche épitaxiale de Si au-dessus de la couche poreuse pour réduire les effets de rugosité de surface. Les résultats obtenus montrent des surfaces de GaN aussi lisses que celles obtenues par la croissance de GaN sur Si massif. Cependant, les effets de réduction de contrainte biaxiale sont significativement réduits par comparaison aux résultats obtenus sur SP. Malgré ces résultats prometteurs, tous ces travaux n'exploitent pas le plein potentiel du SP. En effet, on peut identifier deux facteurs qui limitent la flexibilité de la couche poreuse :

La couche poreuse est solidaire d'un substrat de silicium massif ce qui contraint la couche de SP.

La couche de SP montre une recristallisation partielle ou totale sous l'effet des hautes températures utilisées pour l'épitaxie. De ce fait, la morphologie mésoporeuse est perdue et les nanocristallites flexibles fusionnent pour former des cristallites plus massives et beaucoup moins flexibles.

## 2.7 Conclusion

L'utilisation du silicium comme substrat pour la croissance de GaN est très avantageuse du fait de sa disponibilité et de son faible coût. Cependant, le très grand désaccord de maille et de coefficient de dilatation thermique entre le Si et le GaN constituent un très grand défi pour la croissance de GaN, car il induit des contraintes dans la couche épitaxiale de GaN et provoque l'apparition de défauts comme les dislocations et les fissures à la surface. Par sa flexibilité, le silicium poreux est un très bon candidat pour la réduction des contraintes thermiques dans le GaN. Cependant, les travaux relevés dans la littérature montrent que plusieurs défis s'opposent à son utilisation. L'apparente instabilité du SP aux températures de croissance et le fait que la couche poreuse reste solidaire du substrat de silicium massif amenuisant du même coup les bénéfices de sa grande flexibilité. En effet, la recristallisation de la couche poreuse transforme la morphologie nanoporeuse en une morphologie micro/macroporeuse. Ceci est problématique pour

l'hétéroépitaxie de GaN pour deux raisons : la première est la réduction et même la perte de la flexibilité de la couche SP. En effet, le SP tire sa grande flexibilité de sa morphologie composée de cristallites de dimension nanométriques. La perte de cette morphologie particulière lors de densification induite par les températures de croissances annule tous les bénéfices. Le deuxième effet négatif de la recristallisation du SP, est l'apparition de trous micro/macrométriques à l'interface SP-GaN, ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement la rugosité de surface de la couche poreuse. Enfin dans tous ces travaux le SP est défini comme flexible et capable d'absorber la contrainte de la couche épitaxiale. Cependant, les propriétés mécaniques de flexibilité du Si poreux dépendent de plusieurs paramètres, dont la porosité de la couche et son épaisseur. La définition d'un modèle théorique pour connaître les propriétés idéales de la couche est nécessaire.

## CHAPITRE 3

# TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre décrit les techniques utilisées durant ce projet, pour la synthèse des matériaux et de leur caractérisation. Les différentes techniques utilisées pour la fabrication du silicium poreux, le dépôt du graphène et le procédé d'épithaxie à jet chimique utilisé pour la croissance de GaN seront discutées en détail.

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisés pour connaître la nature du matériau, sa structure cristalline ainsi que son état de contrainte (diffraction des rayons X et spectroscopie Raman) ainsi que leurs morphologies (microscope électronique et microscope à force atomique). Les propriétés électriques telles que la mobilité et la densité de porteurs sont aussi caractérisées par effet hall et mesure électriques (C-V). Les propriétés optoélectroniques des matériaux sont caractérisées par la technique de spectroscopie de photoluminescence ainsi que par cathodoluminescence. D'une manière globale, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées nous permettent une évaluation des effets de différents paramètres de procédé sur les propriétés du matériau synthétisé.

### 3.1 Porosification

La porosification de silicium est réalisée par le procédé d'anodisation électrochimique de silicium monocristallin dans un bain d'électrolyte. Ce procédé est réalisé dans une cellule d'anodisation qui permet la dissolution partielle du silicium grâce au passage d'un courant électrique entre l'anode, constituée par le substrat de silicium et la cathode. Le contact électrique est entre la cathode et le substrat de silicium, est assuré par l'électrolyte qui est simultanément en contact avec la surface du Si et la cathode. La cathode est souvent constituée d'or ou de platine ce qui assure sa stabilité dans l'électrolyte constitué d'acide fluorhydrique (HF). Plusieurs paramètres sont à considérer pour le contrôle du procédé de porosification. La densité de courant permet le contrôle de la porosité de la couche poreuse ainsi que la vitesse de gravure. La concentration de l'électrolyte est aussi à

considérer, car elle permet de changer de régime de gravure. En effet la réduction de la concentration de l'électrolyte en HF permet de passer du régime de porosification au régime d'électropolissage, qui est utilisé dans mes travaux pour le détachement de la couche poreuse sous forme de membrane.

**Montage expérimental:** Pour ces expériences, la cellule de porosification D4CELL de Kymosis Inc. qui est illustré dans la figure 3.1 est utilisée. Cette cellule se compose d'une anode en cuivre qui assure le contact électrique face arrière avec le Si. La surface avant du Si est exposée à l'électrolyte présent dans la cuve et l'étanchéité est assurée par un joint pressé directement à la surface du substrat de Si. Enfin une cathode en platine tissée en filet parallèle au substrat, est plongée dans l'électrolyte. Les conditions de porosification sont définies dans le chapitre 5.

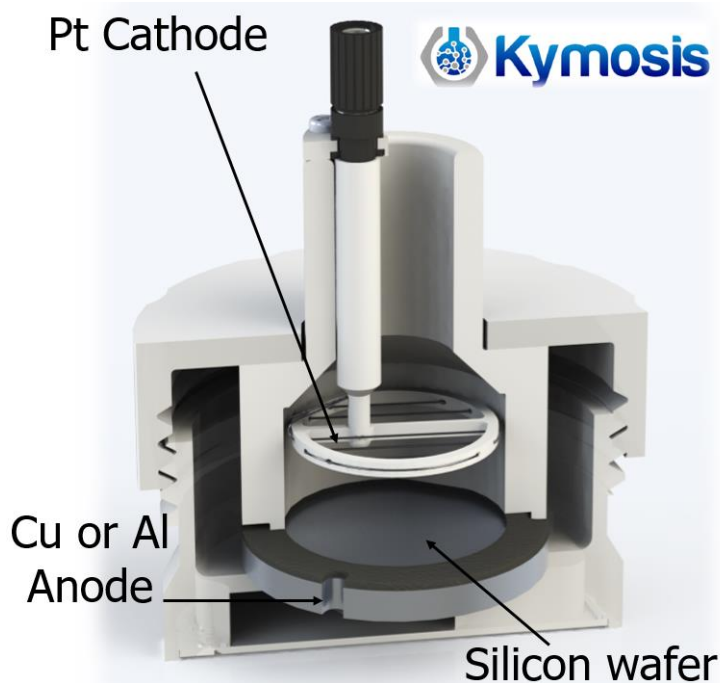


Figure 3. 1 Celule de porosification de substrats 2 pouces de silicium. Modèle D4CELL fourni par Kymosis Inc.

## 3.2 Carbonisation

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est utilisée pour la carbonisation du Si mésoporeux (SiP) et le dépôt de graphène sur la grande surface spécifique du SiP. Ce dépôt est obtenu grâce à la réaction d'un gaz précurseur chimique de carbone avec la grande surface spécifique de l'échantillon de SiP chauffé. Du fait de l'instabilité de SiP à haute température le

précurseur de carbone choisi est l'acétylène ( $C_2H_2$ ) qui, grâce à sa grande réactivité, permet de réagir à faible température avec le SiP et d'éviter sa recristallisation. Le montage expérimental utilisé pour la croissance de graphène est illustré dans la figure 3.2



Figure 3. 2 Four à tube carbolite™ utilisé pour le dépôt chimique en phase vapeur de graphène

La déposition de graphène est réalisée dans un four à tube Carbolite™, muni d'un tube en quartz. Le chauffage des échantillons est assuré par des éléments chauffants à l'extérieur du tube. Les gaz utilisés sont l'acétylène ( $C_2H_2$ ), qui est la source de carbone, l'argon (Ar) utilisé pour ses propriétés de gaz inerte pour purger le réacteur et maintenir une pression totale constante et supérieure à la pression atmosphérique dans le tube pour limiter l'introduction d'air dans le procédé. Le dihydrogène ( $H_2$ ) est aussi utilisé, car il permet la préparation de la grande surface spécifique du SiP avant carbonisation. Plusieurs paramètres sont à considérer dans le procédé de carbonisation. La température du procédé influence le taux de dépôt de carbone, la nature de la phase cristalline dans laquelle il est formé et de se fait influence la proportion en liens covalents SP2 et SP3. Le flux des précurseurs permet de contrôler le taux de dépôt de graphène. Un autre paramètre très important est le temps d'imprégnation, défini par le temps d'exposition du SiP aux différents précurseurs à basse température. Cette étape assure la pénétration du précurseur dans tout le volume du SiP pour une réaction uniforme sur toute la surface spécifique.

### 3.3 Épitaxie

Un nouveau réacteur d'épithaxie basé sur la technique d'épithaxie à jet chimique « Chemical Beam Epitaxy » (CBE) a été développé en collaboration avec Osemi Canada Inc. pour la croissance épithaxiale de nitrure de gallium. Une photo du réacteur est présentée dans la figure 3.3. Dans cette technique, un substrat semiconducteur est chauffé à haute température (jusqu'à 1000°C pour la croissance de GaN), sous un vide poussé (de  $10^{-8}$  à  $10^{-3}$  torr). Un flux de précurseur est ensuite injecté et dirigé vers le substrat. Ainsi, les précurseurs atteignent la surface du substrat sans pré réaction. La surface chaude du substrat permet la décomposition par pyrolyse des précurseurs ainsi que plusieurs réactions chimiques produisant la création de matériau et la formation de la couche épithaxiale. L'ammoniac est utilisé comme précurseur d'azote (N) et des précurseurs organométalliques (triéthyle aluminium, triéthyle gallium, triéthyle indium) sont utilisés comme source pour les éléments du groupe III du tableau périodique (Al, Ga, In). Plusieurs paramètres sont importants pour la croissance épithaxiale. Le premier est la température de croissance. En effet, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie thermique nécessaire pour la pyrolyse des précurseurs et ainsi fournir l'atome élémentaire nécessaire à la croissance. Pour définir la température optimale pour le procédé de croissance, il faut prendre en compte plusieurs paramètres importants. Premièrement, la température élevée permet une décomposition efficace des précurseurs, cependant elle a aussi pour effet l'évaporation des atomes adsorbés à la surface, ce qui peut réduire la quantité d'atomes élémentaires disponibles pour la croissance. Cette situation peut même dans un cas extrême, induire l'évaporation du matériau et réduire d'autant plus le taux de croissance. Un autre paramètre critique à considérer pour l'épithaxie est la valeur des flux de précurseurs. En effet, c'est à travers le flux de précurseur que l'on a le plus d'effet sur le taux de croissance de la couche épithaxiale. Les paramètres utilisés pour la croissance des matériaux sont définis dans les chapitres suivants.



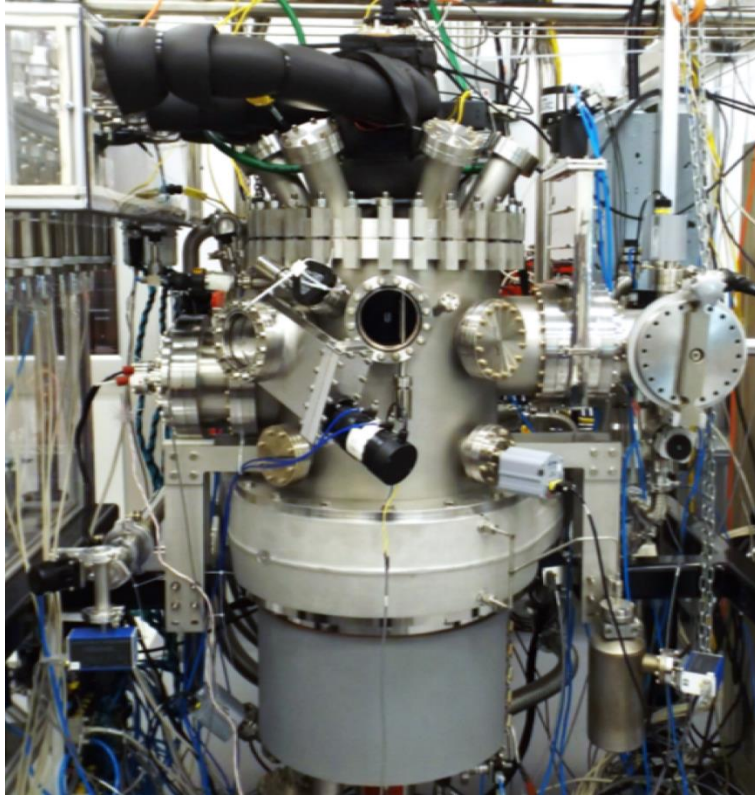


Figure 3. 3 Réacteur d'épitaxie développé en collaboration avec Osemi Canada inc. utilisé pour la croissance épitaxiale de nitrure de gallium.

### 3.4 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de ce projet, ci-dessous une description des techniques les plus utilisées.

#### 3.4.1 Diffraction des rayons x (XRD) :

Dans cette technique, l'interaction d'un faisceau de rayons x avec un matériau cristallin a pour effet la création d'interférences destructives ou constructives, ce phénomène est appelé diffraction. Le type d'interférence obtenu est directement lié à la structure cristalline du matériau, de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau ainsi que de la géométrie du montage expérimental utilisé. La loi de Bragg permet de prédire l'occurrence des interférences constructives par l'équation qui suit :

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

Avec

$d$  : Distance entre deux plans cristallographiques aussi nommés « distance interreticulaire »

$\theta$  : La moitié de l'angle que fait le faisceau source avec le faisceau diffracté, il est nommé « angle de Bragg » (voir figure 3.4)

$m$  : Ordre de diffraction, c'est un nombre entier

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau diffracté.

La connaissance des paramètres expérimentaux du montage tel que l'angle de Bragg ainsi que la longueur d'onde du faisceau de rayons x, nous permet donc de déduire la distance interréticulaire qui nous donne de précieuses informations sur la structure cristalline de notre matériau et ainsi de déduire le paramètre de maille parallèle et perpendiculaire d'une couche cristalline ainsi que la déformation de la maille d'une couche épitaxiale contrainte par rapport à son substrat.

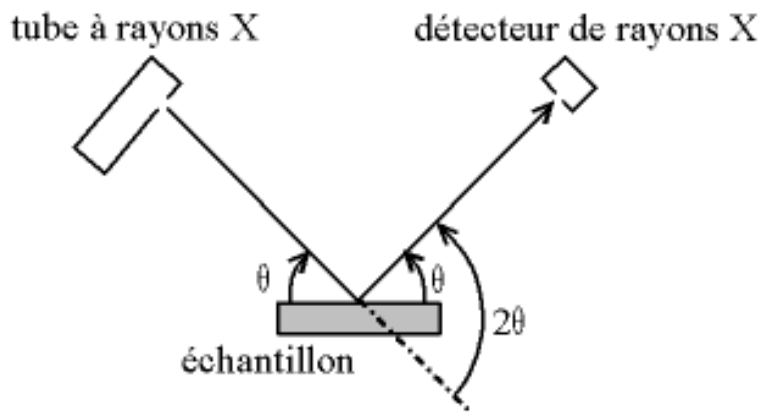


Figure 3. 4 Définitions des angles dans le montage de diffractomètre Bragg-Brentano

L'appareil utilisé dans ces travaux est le Philips Panalytical HR-XRD avec un rayonnement Cu  $K\alpha 1$ . Ce diffractomètre est de type Bragg-Brentano qui est la configuration la plus communément utilisée pour la caractérisation de couche épitaxiale. La figure 3.4 montre un schéma simplifié du diffractomètre. Dans ce montage la source de rayons x est un tube sous vide, ou « tube de Coolidge », muni d'un filtre monochromateur utilisé pour s'assurer que le faisceau source soit à longueur d'onde unique. La source étant l'élément du montage le plus lourd celle-ci est souvent gardée fixe, les éléments mobiles seront donc l'échantillon et le détecteur. Ce montage est aussi connu sous le nom de montage «  $\theta - 2\theta$  ».

Différents types de mesures permettent l'obtention de différentes informations. Une mesure de type *Rocking curve* permet l'obtention d'information qualitative sur le cristal. En effet, la largeur à mi-

hauteur (FWHM) du pic de la couche épitaxiale est souvent utilisée comme figure de mérite, car elle est proportionnelle à la densité de défauts dans la couche[41]. Des mesures de type *coupled scan* et d'autres mesures avancées telles que *reciprocal space map* sont aussi réalisés pour la caractérisation du paramètre de maille de la couche dans le plan et hors plan, cela permet aussi de mesurer la déformation de la maille de la couche épitaxiale.

### 3.4.2 Microscope électronique à balayage (SEM)

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en balayant le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement. Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie d'un objet solide. C'est grâce à la faible longueur d'onde associée aux électrons que cet appareil a la possibilité de résoudre des dimensions de l'ordre du nanomètre. La figure 3.5 montre un schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage.

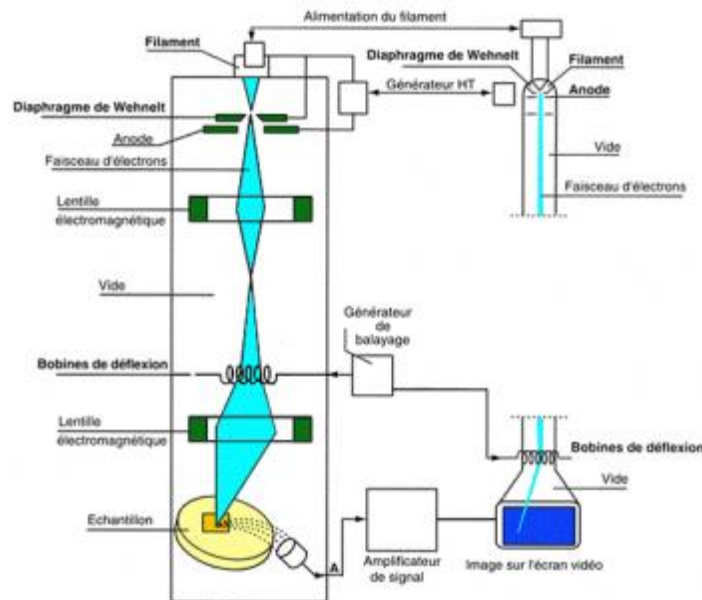


Figure 3. 5 Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage

Les principaux composants d'un SEM sont les suivants :

- Le canon à électrons : Le canon sert à produire les électrons primaires. Souvent une triode thermoélectronique est utilisée. Un filament de tungstène en forme de V est utilisé comme cathode. Un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.
- La colonne électronique : La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif). Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.
- Le détecteur d'électrons secondaires : La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10<sup>6</sup>.
- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés : Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ( $A=B$ ). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

- A+B : mode composition les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- A-B : mode topographique les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.
- Le détecteur de rayons X (EDS) : Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopée au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de l'énergie des photons X, ce qui permet d'avoir une information sur la nature et la concentration des éléments constituant de l'échantillon.

Les électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent le matériau et interagissent avec un volume de faible dimension appelé poire d'interaction. La taille de ce volume dépend de l'énergie des électrons ainsi que du numéro atomique des atomes constituant de l'échantillon. Les électrons du faisceau perdent leur énergie à la suite de leurs multiples collisions avec les atomes contenus dans la poire d'interaction. Cette perte d'énergie peut être liée à plusieurs phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

La figure 3.6 illustre les radiations pouvant être générées lors de l'interaction des électrons du faisceau avec le matériau caractérisé.

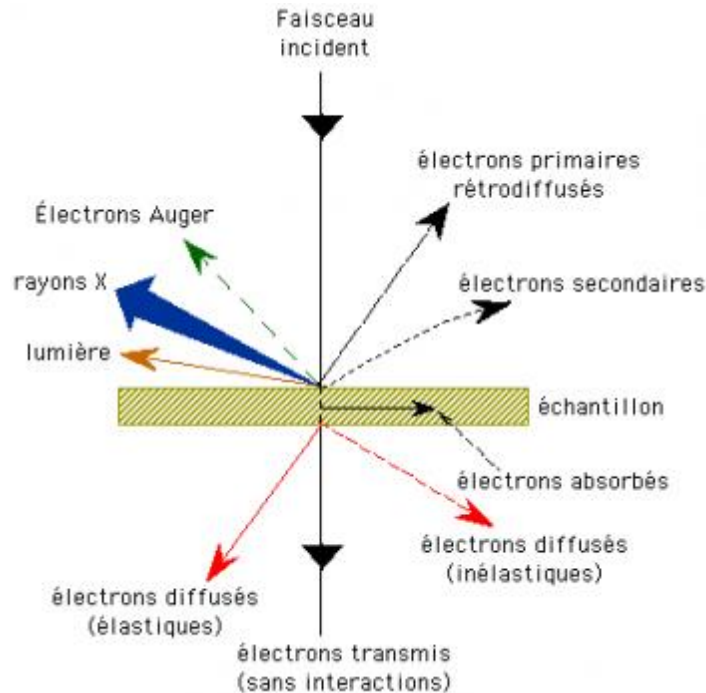


Figure 3. 6 Radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon en microscope électronique à balayage

La taille de la poire d'interaction dépend de plusieurs paramètres tels que les propriétés du matériau et de l'accélération des électrons et sa taille varie entrequelque nanometre et a1  $\mu\text{m}$ . Typiquement, l'imagerie MEB la plus fidèle est obtenue avec des électrons à faible énergie.

La microscopie électronique à balayage est le plus communément utilisée pour la caractérisation de la morphologie et la topologie de la surface d'un échantillon néanmoins plusieurs microscopes électroniques sont munis de détecteurs de rayons X (EDS) qui permettent d'avoir de l'information sur la nature et la concentration des éléments qui constitue l'échantillon.

### 3.4.3 Autres méthodes de caractérisation

Plusieurs autres méthodes de caractérisation ont été utilisées de manière ponctuelle. Ci-dessous la liste de techniques de caractérisation utilisés :

- Spectrométrie photoélectronique X (XPS)
- Analyse dispersive en énergie (EDS)
- Diffraction des rayons x à poudre

- Diffraction des rayons x, montage Debye-Scherrer.
- Photoluminescence
- Effet Hall
- Spectroscopie Raman
- Microscope optique à contraste interférentiel (Nomarski) :
- Cathodoluminescence
- Microscope à force atomique (AFM)

## CHAPITRE 4

# ARTICLE : DÉVELOPPEMENT DE LA CROISSANCE DE NITRURE DE GALLIUM PAR ÉPITAXIE À JET CHIMIQUE A INJECTION FOCALISÉE

### 4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation:

Abderrahim Rahim Boucherif : Étudiant au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Maxime Rondeau : Étudiant au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Hubert Pelletier : Collaborateur industriel, Osemi canada Inc.

Philippe-Olivier Provost : Collaborateur industriel, Osemi canada Inc.

Abderraouf Boucherif : Professionnel de recherche à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Christian Dubuc : Collaborateur industriel, Osemi canada Inc.

Hassan Maher : Professeur à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)



Richard Arès : Professeur à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Date d'acceptation : 02 mars 2016

**État de l'acceptation** : version finale publiée

**Revue** : Journal of Vacuum Science and Technology B

Référence : [42]

**Titre français** : Injection de faisceau de gaz focalisée pour une croissance épitaxiale efficace de semiconducteur III-nitride par épitaxie à faisceau moléculaire d'ammoniac.

**Contribution au document** : Ma contribution à cet article inclut : la synthèse et toutes les caractérisations de GaN, l'analyse de l'ensemble des résultats présenté, ainsi que la rédaction et la réalisation des illustrations. Cet article contribue à la thèse en développant le procédé de base de croissance de matériaux III-nitride par la technique d'épitaxie à faisceau chimique. Cet article présente donc le développement du matériau de base de la thèse, par la croissance de GaN sur substrat de Si(111) ainsi que sur couche tampon de GaN MOCVD sur substrat de Si(111).

**Résumé français** :

Une injection de faisceau de gaz ciblée est proposée pour une épitaxie à faisceau moléculaire à l'ammoniac à haute efficacité pour la croissance des semiconducteurs III-nitride. Cette nouvelle conception d'injecteur repose sur une géométrie de double conduite coaxiale à haute conductivité et à symétrie radial, qui permet une croissance sans rotation avec une commutation rapide de gaz. Le profil d'injection est caractérisé par une jauge ionique mobile et est ensuite comparé aux simulations. Les résultats des expériences montrent que plus de 27% des molécules injectées atteignent la surface du substrat. L'injecteur est testé pour la croissance des couches de GaN avec une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  sur substrats commerciaux incluent une couche tampon de GaN de 1  $\mu\text{m}$  sur substrat de Si(111). La caractérisé par diffraction des rayons X haute résolution des matériaux crû sur le plan de diffraction 0002 révèle une largeur à mi-hauteur de 594 arc.sec. La photoluminescence à basse température pour la même couche présente une émission de bord de

bande interdite intense et une faible luminescence jaune. Les mesures Hall des couches dopées au silicium montre une densité d'électron élevé jusqu'à  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité correspondante de  $204 \text{ cm}^2/\text{V s}$ .

Focused gas beam injection for efficient ammonia-molecular beam epitaxial growth of III-Nitride semiconductors

Abderrahim Rahim Boucherif and Maxime Rondeau

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5, Québec, Canada

Hubert Pelletier

OSEMI Canada Inc., 1869 rue du Vermont, Sherbrooke, J1J 1G9, Quebec, Canada

Philippe-Olivier Provost

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5, Québec, Canada

OSEMI Canada Inc., 1869 rue du Vermont, Sherbrooke, J1J 1G9, Quebec, Canada

Abderraouf Boucherif

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5, Québec, Canada

Christian Dubuc

OSEMI Canada Inc., 1869 rue du Vermont, Sherbrooke, J1J 1G9, Quebec, Canada

Hassan Maher

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5, Québec, Canada

Richard Arès<sup>a</sup>

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5, Québec, Canada

<sup>a</sup>)Electronic mail: [Richard.Ares@USherbrooke.ca](mailto:Richard.Ares@USherbrooke.ca)

A focused gas beam injection is proposed for high-efficiency ammonia molecular beam epitaxial growth of III-nitride. This new injector design is based on a double, coaxial radial high-conductance geometry, which allows rotation-free growth with fast gas switching. The injection profile is characterized through a mobile ion gauge and is then compared to simulations, where experimental results show that up to 27% of the injected molecules reach the surface of the substrate. The injector is tested for the growth of GaN layers, and high-resolution X-ray diffraction rocking curves of a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN layer grown on a commercial GaN template (1  $\mu\text{m}$ -thick layer of GaN on Si) was measured around the 002 Bragg condition and a full width at half maximum of 594 arcsecs was obtained. Low-temperature photoluminescence for the same layer shows intense band edge emission and a low yellow luminescence. Hall measurements of the silicon-doped layers show high carrier concentrations up to  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and a corresponding mobility of  $204 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

## 4.2 INTRODUCTION

Vacuum-based epitaxial growth techniques have been used to grow several types of semiconductor materials and have shown many advantages such as in-situ growth monitoring, atomically-smooth interfaces, and a low residual impurity density. Gaseous precursors have been used in many of these techniques such as chemical beam epitaxy (CBE), ultrahigh-vacuum chemical vapor deposition, metal-organic molecular beam epitaxy, gas source molecular beam epitaxy (GS-MBE) and ammonia molecular beam epitaxy (NH<sub>3</sub>-MBE).

In recent years, group III-nitride semiconductors (III-N), and especially gallium nitride (GaN), have emerged as most promising semiconductors, with important applications in optoelectronics and also in high-power high frequency electronic devices.[43] The NH<sub>3</sub>-MBE technique appears to be promising for III-N growth, and has demonstrated excellent material quality including high indium (In) content alloys and layers with high electrical conductivity.[44] Ammonia (NH<sub>3</sub>), which

is used as the group V precursor in this technique, is known for its low thermal cracking efficiency.[45] Usage of high  $\text{NH}_3$  fluxes could lead to N-rich growth conditions similar to those of MOCVD, and can achieve higher growth rates even at high growth temperatures by limiting the group III adatom desorption. Higher growth temperatures lead to higher adatom surface mobility, improving the crystal quality of the grown material.[46] The reachable  $\text{NH}_3$  flux range in conventional GS-MBE systems, however, is limited by the ultrahigh vacuum (UHV) conditions where an increase in gas flow eventually surpasses the pumping capacity and raises the reactor pressure, leading to the loss of molecular flow regime and the benefits in control that it provides.

In conventional growth systems, to ensure uniformity in layer thickness and composition, a wide angle precursor injection combined with substrate rotation[47] are typically used. Rotating the substrate while heating it at high temperature presents a significant technological challenge in terms of mechanical design. Also, the standard injection geometries usually involve a wide angle injection, generating the loss of a significant fraction of the injected beam with a corresponding waste of expensive precursors.[48] This situation effectively raises the chamber pressure and thus the load on the pumping system, and it also produces more wall coating and exhaust to abate, more frequent maintenance and calibrations, and shorter campaigns, etc.

In this work, we propose a new focused gas beam injector (hereafter called injector) design which is compatible with all UHV epitaxy techniques that use gaseous precursors. This includes the CBE and  $\text{NH}_3$ -MBE techniques where the effective molecular flow regime makes it easier to model using simple geometrical approaches, as has been previously reported by our group.[49] This design is based on the mathematical model adapted by Isnard<sup>7</sup> for the simulation of gas injection profiles under a molecular flow regime, which gives results in excellent agreement with the experimental data.

Promising results have been obtained for the CBE growth of arsenide- and phosphide-based III-V semiconductors (high growth rates,[50][51] high quality[52] and nanostructure growth[53]). However, only a few works have been reported on the III-nitride growth,[8][54] which offers many opportunities in the study and optimization of the CBE process for the growth of III-nitrides.

### 4.3 INJECTOR DESIGN DESCRIPTION

The injector design concept is presented in Figure 4.1, showing the injector's axial symmetry that ensures a radial flux distribution on the wafer and suppresses the need for substrate rotation. The hollow center of the injector provides optical access to the wafer for in-situ characterization. Additionally, the high conductance produced by the chosen geometry ensures fast gas switching for sharp heterojunction interfaces. Furthermore, we have chosen a double injector configuration so that two families of gases can be injected through separate paths if gas phase reactions must be avoided. Ternary compounds with high aluminum (Al) or In content may be possible with this design, growth temperature permitting. Additionally, with further optimization, the design of an axisymmetric double injector potentially offers the possibility to grow uniform layers without the need for substrate rotation; a feature that could help reduce tool costs. Also, the high injection efficiency should reduce wall coating within the reactor.

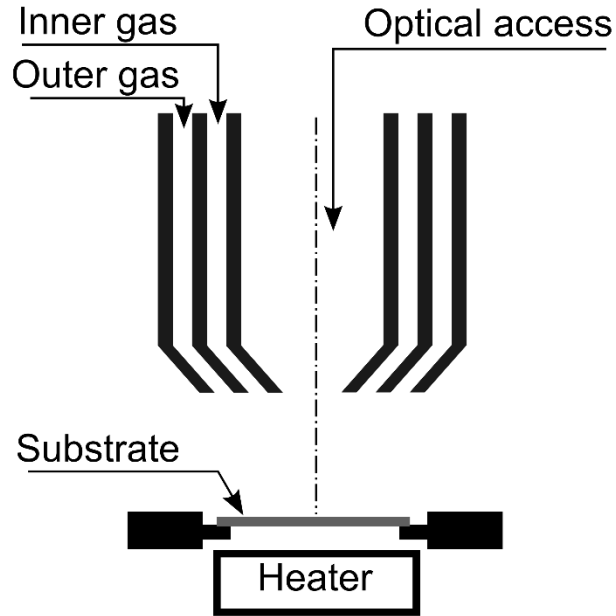


Figure 4. 1 Schematic layout of the focused beam injector design.

## 4.4 EXPERIMENTAL SETUP

The above injector design was optimized for a 2 in-diameter wafer, where the simulation model has been described elsewhere.<sup>7</sup> The model was validated for the molecular flow regime and showed excellent agreement with experimental data. The injector was fabricated and then installed and tested in a custom-designed high-vacuum reaction chamber fully equipped with the required

components for epitaxial growth. In-situ monitoring of the substrate temperature and growth rate was provided by a pyrometer with an integrated reflectometer.

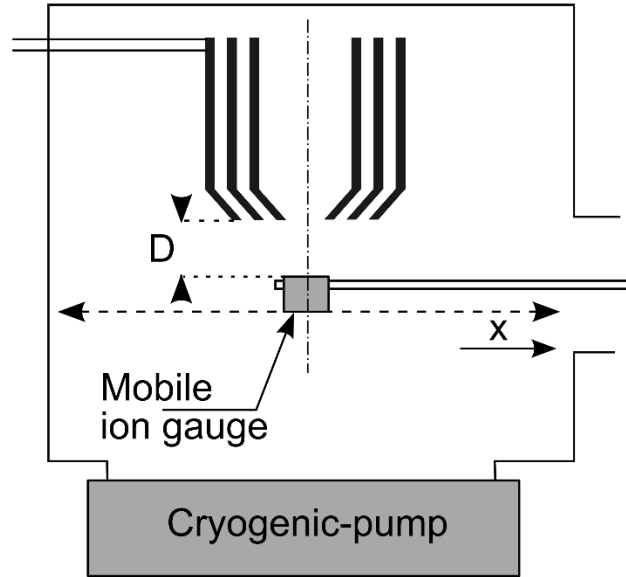


Figure 4. 2 Schematic layout of the experimental setup for flux profile characterization. The distance separating the injector from the surface of the substrate is  $D=5$  cm and the dashed line X represents the mobile ion gauge motion range.

Figure 4.2 shows a simplified schematic of the experimental setup. The distance separating the injector from the surface of the wafer ( $D$ ) was 5 cm, and a mobile ion gauge (MIG) was positioned in front of the injector with its opening at the same distance  $D$  from the injector to measure the flux profile through its range of motion (see Figure 4.2). The testing gas used was  $N_2$ , which was injected separately through the inner and outer coaxial paths.

## 4.5 GAS FLUX PROFILE

In this section, we discuss the flux profile measurements. For the experiment, an  $N_2$  flow rate of 20 sccm was used at room temperature, which is similar to the flow rate used for the GaN growth process. The base pressure of the vacuum chamber was  $10^{-8}$  Torr and a maximum pressure of  $10^{-4}$  Torr was measured by the MIG during the gas injection profile characterization, producing a calculated Knudsen number of 13.2. This suggests that the molecular flow regime was conserved within the space between the MIG and the injector during the experiment. As we will see below, this molecular flow condition is not necessarily effective within the injector.

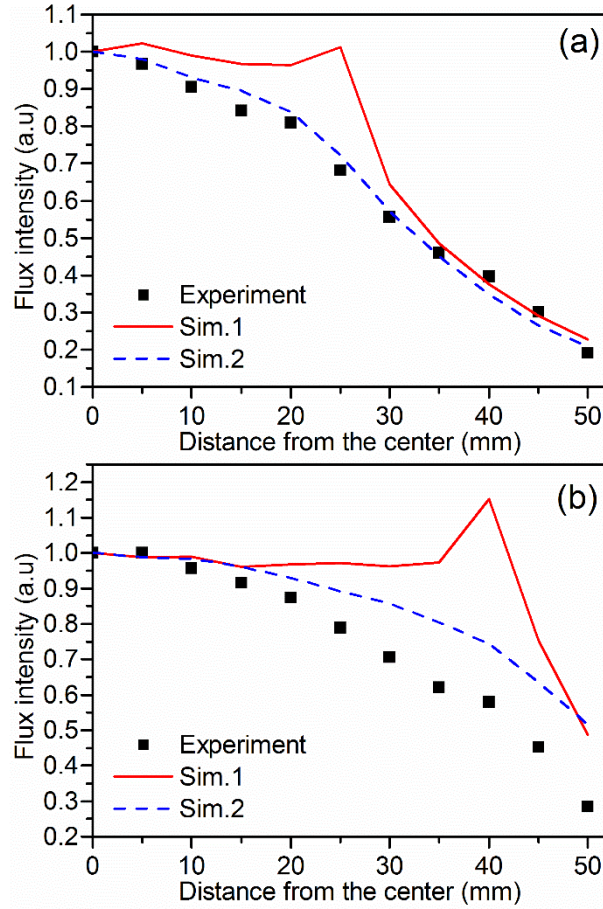


Figure 4. 3 (Color online) Radial flux distributions exiting the coaxial injector for the (a) inner gas injection path and (b) outer gas injection path. The plot shows the experimental flux values as measured through the MIG (black square points), the simulated profile considering a molecular flow regime in the vertical section of the injector (red solid line), and the simulated injection profiles considering a loss of the molecular regime within the vertical section of the injector (blue dashed line).

The measured radial flux profiles for the inner and outer injectors are shown in Figure 4.3. For comparison, we have added the simulated flux profile obtained when the molecular flow regime is assumed to be effective through the entire length of the injector (Sim 1). A definite difference is apparent between the measured and simulated injection paths, suggesting that this assumption is not adequate.

A second simulation was performed where the length of the injector was split in two regions comprising a top portion where the pressure was considered high enough to generate a large number of intermolecular collision and a bottom region where the molecular flow regime was preserved. The height at which the two portions met was varied and used as an adjustable parameter to fit the



experimental data. In this case, the calculated profile (Sim 2) shows a better agreement with the measurements, suggesting conditions within the injector that indicate the loss of molecular flow.

To better understand the reason for this loss of molecular flow regime, we calculated the Clausing factor[55] for both the inner (Figure 4.3a.) and outer (Figure 4.3b) gas injection paths. The calculated values of 4% (inner path) and 6% (outer path) mean that 96% and 94% of the molecules entering the injector, respectively, are eventually reflected back to the entrance through multiple collisions with the walls. This result suggests that there are at least 20 times more molecules within the injector than there are molecules emitted at the outlet. This creates a strong increase in pressure within the injector, with an ensuing loss of the molecular flow regime. Because the pressure is higher at the entrance and it is expected to decrease towards the outlet, one can consider that there is a transition between the two regimes somewhere within the injector. The simulated profile obtained (Sim 2) assumes that the transition occurs at the junction between the vertical section of the injector and the conical sections at the bottom. In simulation terms, this transition means that the vertical section is assumed to be at a sufficiently high pressure that it can act as a dense gas.

The uniformity of the flux is calculated using Eq. (4.1), where  $I_{max}$  and  $I_{min}$  correspond respectively to the maximum and minimum flux values within the wafer surface. The injection efficiency is defined as the percentage of the injected molecules that reach the surface of the wafer. Knowing that the flux distribution has a radial symmetry, the injection efficiency can be computed with Eq. (4.2), where  $N_{out}$  represents the number of particles exiting the injector,  $R$  is the radius for which the efficiency is required (here  $R=1$  in), and  $\phi_I$  is the impinging flux on the wafer surface.

$$\text{Uniformity} \equiv 100 \times \frac{2 \times (I_{max} - I_{min})}{(I_{max} + I_{min})} \quad (4.1).$$

$$\text{Efficiency} \equiv 100 \times \frac{2\pi \int_0^R r dr \phi_I}{N_{out}} \quad (4.2).$$

Tableau 4. 1 The estimated injection profile efficiency and uniformity for the inner and outer injection paths

	Inner path		Outer path	
	Efficiency	uniformity	Efficiency	uniformity
Experiment	27%	25%	20%	25.21%
Sim.1	37%	5.86%	19%	3.94%
Sim.2	29%	27.71%	18%	10.77%

Table 4.1 shows the estimated injection efficiency and uniformity for the experimental and both simulated injection profiles. The experimental injection efficiency is very close to the simulation with an efficiency up to 27% for the inner injector, showing that the focusing is still effective. However, the uniformity of the flux is compromised with a non-uniformity of 25% when considering the radius of the wafer because of the loss of the molecular flow regime within the vertical section of the injector. From these results, two solutions can be considered to achieve a high-performance injection geometry. First, a new optimization can be performed using a model adapted to take into account the transition from viscous to molecular flow regimes. Alternatively, a new optimization can be done using only very high-conductance geometries (i.e., high Clausing factors > 50%) so that the molecular flow regime is preserved within the confines of the injector. Both approaches are currently underway.

## 4.6 MATERIAL GROWTH

The ultimate test for an injection system is to use it in an actual growth environment and demonstrate its compatibility with the growth conditions as well as its ability to grow high-quality materials. For this purpose, the MIG is removed so that the semiconductor substrate can be placed on a non-rotating susceptor. The inner injection path was used for ammonia ( $\text{NH}_3$ ), while the outer

gas injection path was used for the precursors triethylgallium (TEGa), which was used as the gallium (Ga) source, and silicon tetrabromide ( $\text{SiBr}_4$ ), which was used for n-type doping.

The base reactor pressure was  $10^{-8}$  Torr and a maximum process pressure of  $10^{-5}$  Torr was recorded during the experiments. A pyrometer with integrated reflectometry was used for the sample temperature characterization and to obtain the layer thickness and growth rate through emissivity oscillation during the layer growth. The crystalline quality of the layers was assessed by high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) rocking curves. Band-edge emission was measured by low-temperature photoluminescence spectroscopy (LT-PL) at 20 K excited with a He-Cd Laser (wavelength = 325 nm), while Hall measurements with indium contacts in the van der Pauw configuration were used to determine mobilities and carrier densities of the doped layers.

A non-intentionally-doped (nid) GaN layer with a thickness of 1  $\mu\text{m}$  was grown on a commercial nid MOCVD GaN(001) template on Si(111). The growth temperature was  $T=890^\circ\text{C}$  with a growth rate of 0.9  $\mu\text{m/h}$ . The  $\text{NH}_3$  and TEGa flow rates used were 50 and 0.27 sccm, respectively, for a V/III ratio of 185. The 1  $\mu\text{m}$ -thick nid GaN grown in a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN template on Si(111) was characterized with HRXRD GaN(002)  $\omega$ -scan in a double reflection geometry. Figure 4.4 shows the GaN(002)  $\omega$ -scan full width at half maximum (FWHM) of the template before and after growth of a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN layer and compares it with other values given in the literature, with the corresponding GaN(002)  $\omega$ -scan spectra for both samples also presented. A FWHM of 674 and 594 arcsecs is observed for the sample before and after growth, respectively, which suggests mosaic tilt of the crystal sub-grains.[41] After the growth of a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN layer, the sample exhibits a lower FWHM as a result of the thicker sample. Screw dislocation densities of  $7 \times 10^8$  and  $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  are estimated[41] for the template before and after the layer growth, respectively.

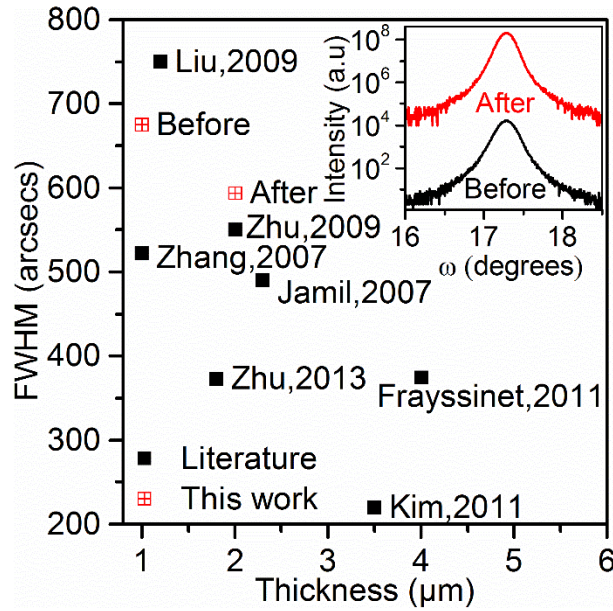


Figure 4. 4 (Color online) FWHM of HRXRD rocking curves for GaN(002) reflection of different GaN layers thickness before and after a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN layer is grown on a 1  $\mu\text{m}$ -thick GaN MOCVD template, including data from the literature.[9] (Inset) Rocking curves before and after the growth of the GaN layer for the (002) reflections with FWHM of 674 and 594 arcsecs, respectively.

Figure 4.5 shows photoluminescence spectra at temperatures of 20 K (low-temperature) and 300 K (room-temperature). The low-temperature PL spectra exhibit an intense near-band-edge emission (NBE) of 3.44 eV with a FWHM of 18.79 meV. A  $\sim 30$  meV red-shift of the NBE peak is observed, which suggests tensile stress in the GaN layer, as is expected from a crack-free GaN layer on an Si(111) substrate.[56] A low-intensity broad yellow luminescence around 2.1 eV is also observed, which is attributed to the presence of carbon impurities[57] and gallium vacancies ( $V_{\text{Ga}}$ ) or  $V_{\text{Ga}}$ -complexes such as  $V_{\text{Ga}}\text{-O}$  or  $V_{\text{Ga}}\text{-Si}$ . [58] Only the yellow luminescence was visible at room temperature with no clear evidence of NBE detected, which can be attributed to the presence of threading dislocations that act as non-radiative recombination centers in GaN and can reduce the NBE intensity.[59]

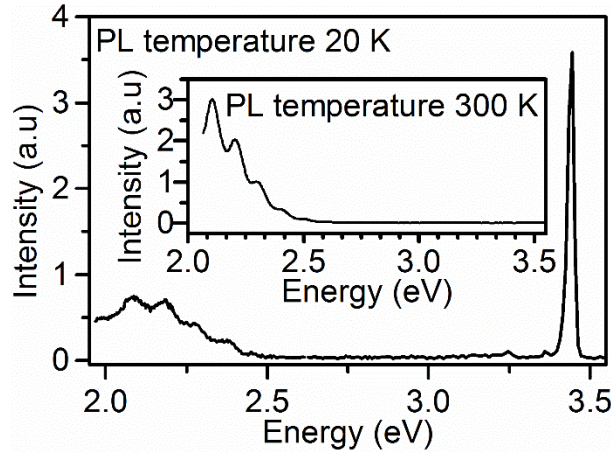


Figure 4. 5 Low-temperature PL ( $T=20\text{K}$ ) spectra of the  $1\text{ }\mu\text{m}$ -thick GaN layer grown on a  $1\text{ }\mu\text{m}$ -thick GaN MOCVD template. (Inset) Room-temperature PL ( $T=300\text{K}$ ) spectra of the sample.

The n-type GaN material was also demonstrated, where the sample structure consisted of a 500 nm-thick n-GaN layer on 500 nm of n-doped GaN, with a 100 nm-thick AlN buffer grown on a p-type Si(111) substrate. The flow rates used were 50 and 0.27 sccm for  $\text{NH}_3$  and TEGa, respectively, and the V/III ratio was 185 where the  $\text{SiBr}_4$  flux was varied using a control pressure within the cell ranging from 200–800 mTorr. The carrier density and electron mobility for the grown n-type GaN layers is shown in Figure 4.6, where it can be seen that, as expected, the electron mobility decreases with the carrier density, and a mobility of  $204\text{ cm}^2/\text{Vs}$  is obtained for a carrier density of  $2.1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ . The obtained results are consistent with the published data on Si-doped GaN layers.

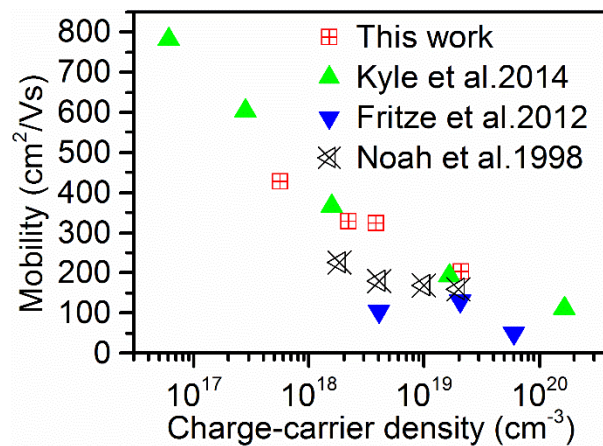


Figure 4. 6 (Color online) Carrier concentration and mobility of Si-doped GaN samples obtained from Hall-effect measurements at room temperature.[44][60][61]

## 4.7 SUMMARY AND CONCLUSIONS

A new focused gas beam injection for high-efficiency gaseous precursor usage in MBE growth has been fabricated and tested. The gas injection profiles show injection efficiencies up to 27%. The new injector was successfully used in an actual epitaxial tool to grow monocrystalline GaN films with good structural, optical and electrical properties as indicated by HRXRD, PL and Hall measurements. These results demonstrate the potential of the proposed technology for improving the gas usage within vacuum-based process tools.

## 4.8 ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported financially by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT), and the Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP).

## CHAPITRE 5

# ARTICLE : DÉVELOPPEMENT DE SUBSTRAT COMPLIANT À BASE DE NANOCOMPOSITE GRAPHÈNE-SILICIUM MESOPOREUX

### 5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Abderrahim Rahim Boucherif : Étudiant au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Abderraouf Boucherif : Professionnel de recherche à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Gitanjali Kolhatkar : Post-Doc, Institut national de la recherche scientifique (INRS), Énergie, matériaux et Télécommunication, Nanoélectronique-Nanophotonique

Andreas Ruediger : Professeur, Institut national de la recherche scientifique (INRS), Énergie, matériaux et Télécommunication, Nanoélectronique-Nanophotonique

Richard Arès : Professeur à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Date d'acceptation : 15 mars 2017

**État de l'acceptation** : version finale publiée

**Revue** : Small,

Référence : [62]

**Titre français :** Nanocomposite De Graphène-Si Mésoporeux En Tant Que Substrat Compliant Pour l'hétéroépitaxie.

**Contribution au document :** Ma contribution à cet article inclus : Le développement du montage expérimental, la synthèse des matériaux, leurs caractérisations, l'analyse des résultats, le développement des modèles mathématiques, ainsi que la rédaction et la réalisation des illustrations. Cet article constitue la partie centrale de la thèse, en développant la technologie de substrat virtuel compliant. Il se présente en deux parties : en premier lieu un modèle théorique qui permet de définir les règles de conception du substrat virtuel est proposé, ensuite une démonstration expérimentale du substrat virtuel par la synthèse du matériau composite et de sa caractérisation par différentes techniques pour démontrer qu'il dispose de toutes les propriétés nécessaires à son application comme substrat virtuel.

**Résumé français :**

La performance ultime d'un dispositif électronique à semi-conducteur est limitée par le nombre restreint de substrats cristallins disponibles pour la croissance épitaxiale. En conséquence, seule une petite fraction de semi-conducteurs est utilisable. Cette étude décrit un nouveau concept pour un substrat virtuel de paramètre de maille adaptable et compliant pour l'épitaxie qui permet d'étendre la gamme de paramètre de maille disponibles pour l'épitaxie d'alliages semi-conducteurs. Ce substrat virtuel est basé sur un matériaux nanocomposite composé de graphène et de silicium mésoporeux. La présence de graphène et son effet sur le paramètre de maille de la couche poreuse sont discutés en détail et de nouvelles propriétés remarquables sont démontrés. Les résultats incluent une stabilité thermique jusqu'à 900 °C, une adaptabilité pour un désaccord de maille allant jusqu'à 0.9% et une compliance sous contrainte pour les épaisseurs de substrat virtuel de plusieurs micromètres. Un modèle théorique est proposé pour définir les règles de conception du substrat compliant. Ces travaux établissent la base de la fabrication d'un substrat compliant qui pourrait débloquent les restrictions liées au désaccord de maille et permettre une épitaxie sans défaut de nouveaux alliages semiconducteurs.



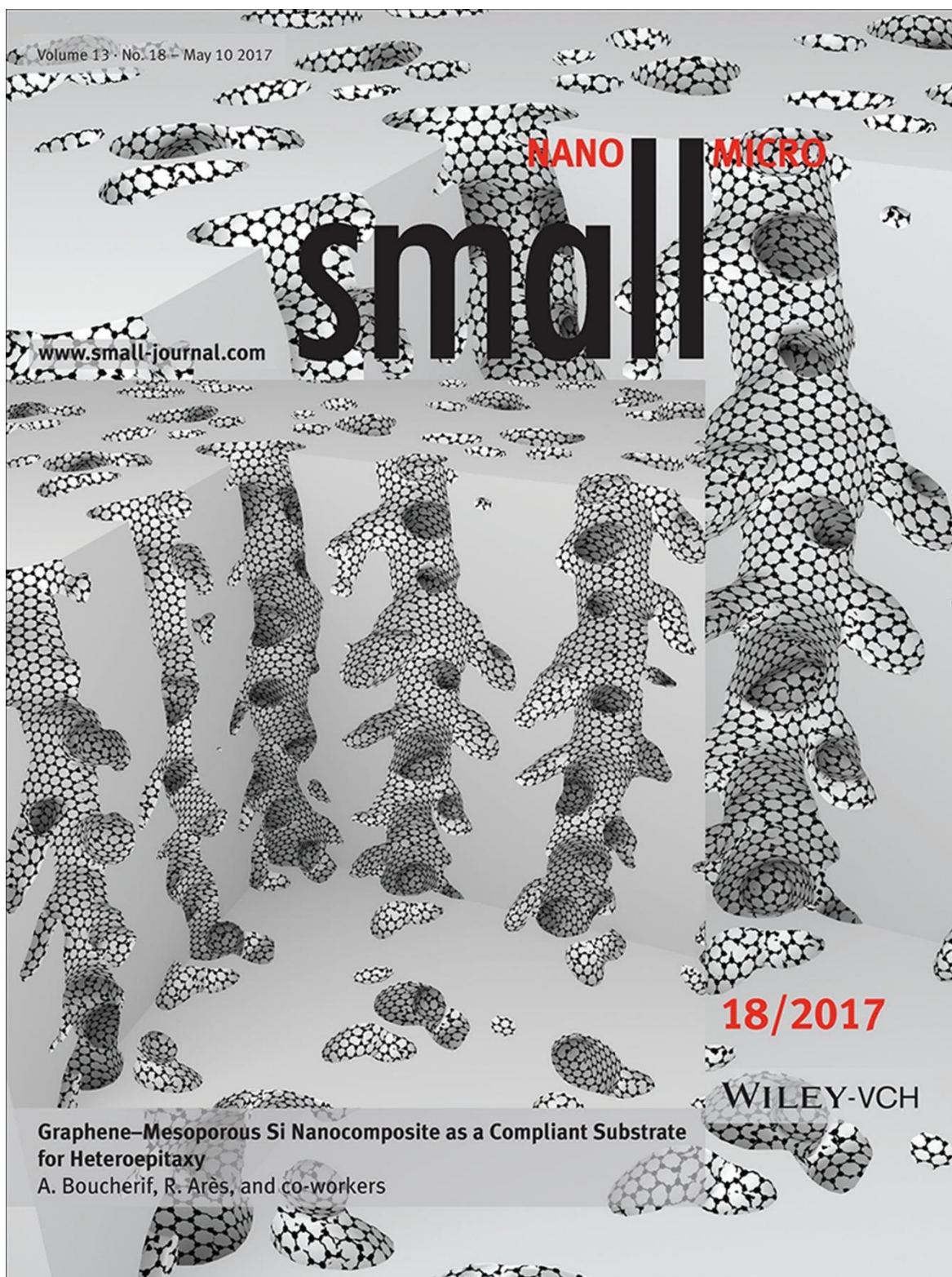


Figure 5. C1 Article sélectionné pour la couverture du journal Small (Volume 13 N°18 édition 10 Mai 2017)

**Graphene-Mesoporous Si Nanocomposite as a Compliant Substrate for Heteroepitaxy**

Abderrahim Rahim Boucherif, Abderraouf Boucherif, Gitanjali Kolhatkar, Andreas Ruediger, Richard Arès\*

A. R. Boucherif, Dr. A. Boucherif, Prof. R. Arès

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

E-mail: Richard.ares@usherbrooke.ca

Dr. G. Kolhatkar, Prof. A. Ruediger

Nanoelectronics-Nanophotonics INRS-EMT, 1650, Boul. Lionel-Boulet, Varennes J3X1S2 Québec, Canada.

**Keywords:** virtual substrates, lattice engineering, graphene, epitaxial growth, III-V materials

The ultimate performance of a solid state device is limited by the restricted number of crystalline substrates that are available for epitaxial growth. As a result, only a small fraction of semiconductors are usable. We describe a novel concept for a tunable compliant substrate for epitaxy, based on a graphene-porous silicon nanocomposite, which extends the range of available lattice constants for epitaxial semiconductor alloys. The presence of graphene and its effect on the strain of the porous layer lattice parameter are discussed in details and new remarkable properties are demonstrated. These include: thermal stability up to 900°C, lattice tuning up to 0.9% mismatch and compliance under stress for virtual substrate thicknesses of several microns. A theoretical model is proposed to define the compliant substrate design rules. These advances lay the foundation for the fabrication of a compliant substrate that could unlock the lattice constant restrictions for defect free new epitaxial semiconductor alloys and devices.

## 5.2 Introduction

Most solid-state devices developed over the last half century, such as lasers, light emitting diodes (LED)s, photodetectors, solar cells and transistors, are the result of the advances in epitaxial crystal growth. With this mature technique, complex stacks of perfectly crystalline films can be obtained with extremely well defined interfaces, precise alloy composition and doping profiles. Still, the variety of materials and alloys that can be epitaxially grown remains restricted by the very small tolerance of the technique for differences in lattice structure between the film and its substrate. In other words, when we use a conventional epitaxial growth approach, only alloys with a lattice spacing that is within about 1% of that of the substrate can be epitaxially grown with device quality monocrystalline thin layers.[12] With only a handful of commercially available substrate materials, vast portions of the compound semiconductor alloy parameter space remains unexploited.

It is well known that if the misfit between a substrate and a growing epilayer is sufficiently small ( $<1\%$ ),[12] the first atomic layers that are deposited will be strained to match the substrate's lattice parameter, forming a coherent interface in the process and a film that is pseudomorphic. However as the layer thickness increases, so does the homogeneous strain energy of the system (layer + substrate), until the creation of misfit dislocations at the interface plane becomes energetically

favorable. This threshold is known as the critical thickness of plastic relaxation.[11] Dislocations are linear defects which are very detrimental to electrical and optical properties of semiconductor and have therefore to be avoided.[63]–[65]

Considerable efforts have been devoted to the development of defect-free epitaxial layers. Among them, metamorphic growth has shown interesting results[66] such as epilayers with a reported threading dislocation density (TDD) in the range of  $10^5$ – $10^7$  cm<sup>-2</sup>. [67][68] Even though these improvements are significant, the resulting TDD remains too high for many applications such as high performance lasers which require much lower TDD.[69] Metamorphic growth also necessitates a long epitaxial process and a thick growth, which increases the fabrication cost and time.

One of the approaches that has the potential to completely avoid dislocations formation during the growth of lattice mismatched films was proposed by Lo and Teng.[32], [70] It consists of using an ultrathin substrate for epitaxial growth to overcome the critical thickness limitation. They showed that if the substrate thickness is lower than its critical thickness of relaxation, the substrate becomes compliant, allowing the growth of infinitely thick pseudomorphic layers without the generation of misfit dislocations. The basic strain sharing effect between the film and the substrate was demonstrated later on Si/SiGe/Si freestanding nanomembranes.[71] In another variant of this approach, lattice engineered templates were proposed for epitaxial growth.[31] This idea was experimentally implemented for InGaAs. First, a coherently strained InGaAs layer is grown on an InP substrate. Next, the InP substrate is selectively etched, and the layer transferred on a new substrate using a wax with a high shear relaxation rate. The transferred layer is then allowed to relax its strain and reach its equilibrium lattice parameter.[31] Despite the very promising proofs of concept given by this methods, the use of free-standing nanomembranes has some limitations: i) the nanomembranes' very thin nature complicates their handling in large scale processing, and ii) the use of a wax for layer transfer presents a high risk of introducing impurities in the epitaxial growth process. Other technological roads for compliant substrate are presented in a review by Ayers.[72] Most of them are limited technologically due to the low lateral dimensions of the substrate. More recently graphene has been proposed as a template for van der Waals heteroepitaxy of semiconductor films which resulted in a non-conventional relationship in terms of interfacial stress[73] with the epilayer. The growth of crystalline GaAs[74] and GaN[75][76] has been

demonstrated on graphene. This technique also offers many advantages towards layer transfer technologies because of the weak van der Waal's bond that makes the exfoliation of the layers possible.[77]

Mesoporous Si (mPSi) has been thought to be an interesting candidate for compliant substrate applications. Indeed, it is characterized by a Young's modulus that can be adjusted in the range of 120 GPa to 20 GPa by varying the porosity.[33] Therefore, it is expected to be compliant during the epitaxial growth. Several attempts have been done to grow SiGe,[34] GaAs,[39] GaN,[36] and more recently Ge[40] on mPSi but only minor enhancements have been accomplished using this technique. This is mainly related to the instability of mPSi, which recrystallizes during the epitaxial growth due to the high temperatures utilized in this process (i.e. morphology changes result in the loss of its flexibility and compliance). Berbezier et al[34], [78] turned this instability to an advantage. In their recent work, they used high temperature annealed mPSi to pretune its lattice constant prior to epitaxy, which allow them to grow SiGe films. Despite these promising results, this approach does not exploit the full potential of initial mPSi flexibility. Indeed, recrystallization leads to coalescence of small crystallites into larger crystallites. As a result, the flexible properties of mPSi are limited which in turn limits the compliance of the substrate.

In order to create an engineered virtual substrate, four characteristics have to be satisfied: the substrate must: i) have the same lattice structure as the deposited layer; ii) be compliant and/or lattice tunable; iii) have stable properties under the epitaxial conditions; and iv) be thick enough to be easily handled for further processing.

Our concept is based on the combination of two emerging materials with unique properties: mesoporous Si (mPSi) and graphene; on one hand, free-standing mPSi membranes are considered because of their adjustable mechanical properties.[33] For example their Young's modulus can be one order of magnitude lower than that of Si,[33] which makes them very flexible and compliant indeed. On the other hand, a graphenic coating of the pores walls within the mPSi provides thermal stability as graphene is stable at temperatures as high as (2300°C)[79] and due to its high Young's modulus (1TPa)[80] and very low thermal expansion coefficient ( $-8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ),[81] is used as a stressor to pre-tune the lattice constant of the virtual substrate.

In this paper, we propose a new concept of virtual substrate based on graphene-mesoporous silicon nanocomposites material (GPSNC). We demonstrate theoretically and experimentally that this compliant substrate gathers all the conditions required for a compliant substrate used for heteroepitaxy.

### 5.3 Results and Discussion

The typical fabrication process flow for GPSNC virtual substrate is schematically illustrated in Figure 5.1. Firstly, monocrystalline Si is electrochemically etched for porosification and a thick mPSi free membrane (MPSFM) is separated from its mother substrate (Figure 5.1a-c); this process was successfully used to produce wafer scale MPSFM on 4" silicon wafer as can be seen in Figure 5.1f. Thereafter, a graphenic layer is deposited on the high specific surface of the MPSFM which has two functions: i) strengthening of the thermal stability of MPSFM and ii) lattice tuning by forming a graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) as shown in Figure 5.1d. Finally the GPSNC is used as a virtual substrate for epitaxial growth (Figure 5.1e). As the mechanical softness of mPSi is preserved due to the graphenic coating, one would expect that the MPSFM will act as a true compliant substrate.

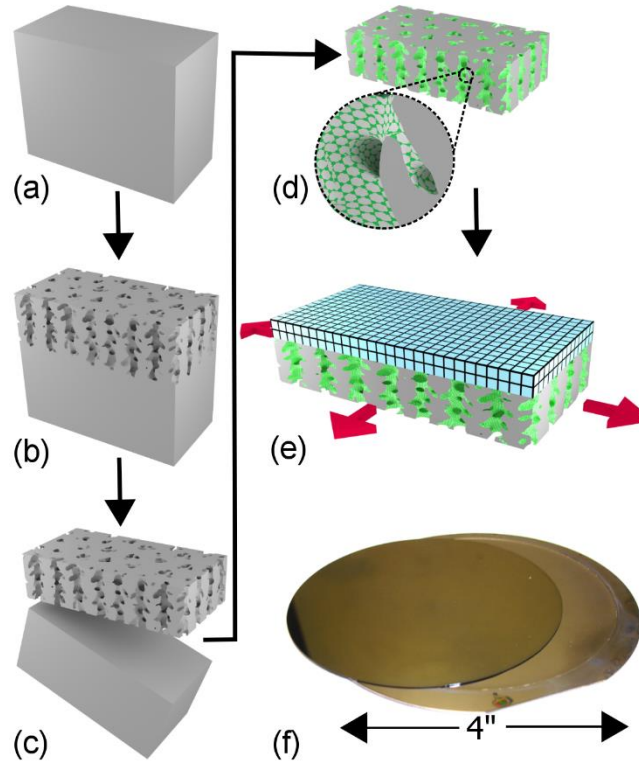


Figure 5. 1 Schematic view of the virtual substrate fabrication process flow: a) bulk Si b) mesoporous Si(mPSi) on bulk Si c) detached mPSi free membrane, d) graphene-mesporous Si nanocomposite (GPSNC) free membrane, e) epilayer growth on compliant GPSNC free membrane f) picture of the mPSi free membrane detached from a 4 inch silicon wafer.

We performed different experiments to explore the process parameters and study their effects on the final material. First, to determine the presence of carbon within the mPSi and its crystalline structure, the carbonization step was done at different temperatures. The samples were subsequently characterized by Raman spectroscopy and measured in the spectral range where carbon signals were expected. Figure 5.2 presents Raman spectra of the GPSNC samples, a sample without any carbon was also used as a control.

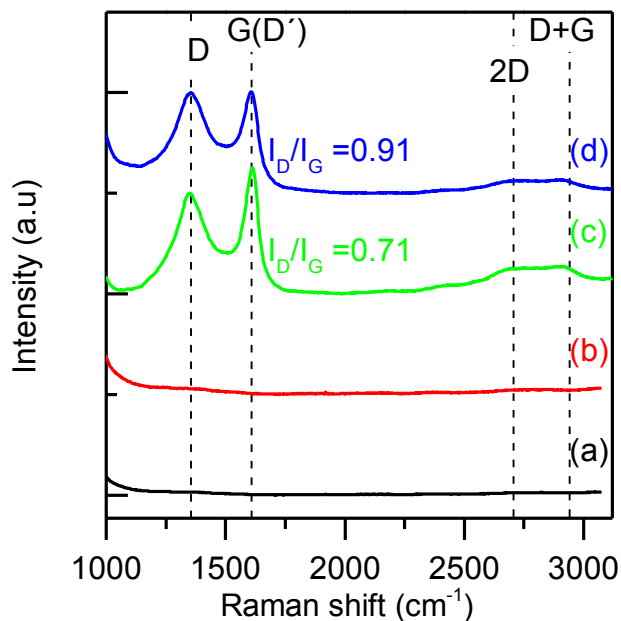


Figure 5. 2 Raman spectra of a) pristine mesoporous Si and b), c), and d) GCPSNC carbonized at 500°C, 650°C and 800°C respectively. The D, G(D'), 2D and D+G carbon peaks are labeled.

The first noticeable feature of this sample is the strong Si-related peak near 520  $\text{cm}^{-1}$  (supporting Figure 5.S1), this peak is attributed to the first order Si Raman mode[82] and remains present in all samples. The samples carbonized at 650°C and 800°C exhibit two peaks, respectively at 1325  $\text{cm}^{-1}$  and 1602  $\text{cm}^{-1}$ , in addition to the Si-related peaks. These two peaks, which correspond to the D and G(D')-bands of carbon, respectively, are generated by the presence of  $\text{sp}^3$  and  $\text{sp}^2$  hybridized carbon within the material.[83] Two other wide less intense peaks are also visible in both of the spectra at 2706  $\text{cm}^{-1}$  and 2922  $\text{cm}^{-1}$  which are associated with 2D and D+G peaks respectively. The ID/IG ratios were 0.71 and 0.91 for GPSNC 650°C and 800°C, respectively, demonstrating significant amount of  $\text{sp}^3$  hybridized carbons. Similar results were observed on non-catalytic growth of graphene.[84] The high amount of  $\text{sp}^3$  bounds could be due to the shape of the Si nanocrystallites that dictates the inclusion of  $\text{sp}^3$  carbons in graphene so to maintain a curved architecture required for conformity on the Si.[84][85] The spectra do not show evidence of a Si-C signal[86] which shows that only van der Waals bounds are obtained as expected from graphene deposition on Si[87] or on Ge[88] substrate. Also the sample carbonized at 500°C does not show any evidence of graphene deposition and only shows a broad and very low intensity signal that we attribute to the presence of amorphous carbon.[89]



Scanning electron microscopy (SEM) measurements were performed to characterize the morphology of the porous layer before and after carbonization. The results are illustrated in Figures 5.3. The left side of the figure (Figure 5.3a and 5.3c) shows the morphology of samples without carbon, before annealing (Figure 5.3a) and after annealing at 900°C (Figure 5.3c). The same sequence of samples is illustrated on the right side of the figure (Figure 5.3b and 5.3d), but in this case, for samples that have been carbonized at 650°C. After annealing at 900°C, clear evidence of material redistribution is observed for the sample without carbon (Figure 5.3c). The huge specific surface of the mesoporous material compared to the bulk means that a large portion of the constituting atoms are surface atoms, which are significantly more mobile than their bulk counterparts[90] This leads to major surface diffusion within the mPSi structure at high temperatures which results in a significant change in the morphology.[91][92] However, we observed no noticeable change in the morphology of the carbon-coated sample (Figure 5.3d) after annealing at 900°C. This result is a direct evidence that the presence of carbon on the pore walls stabilizes the structure of mPSi, up to at least 900°C.

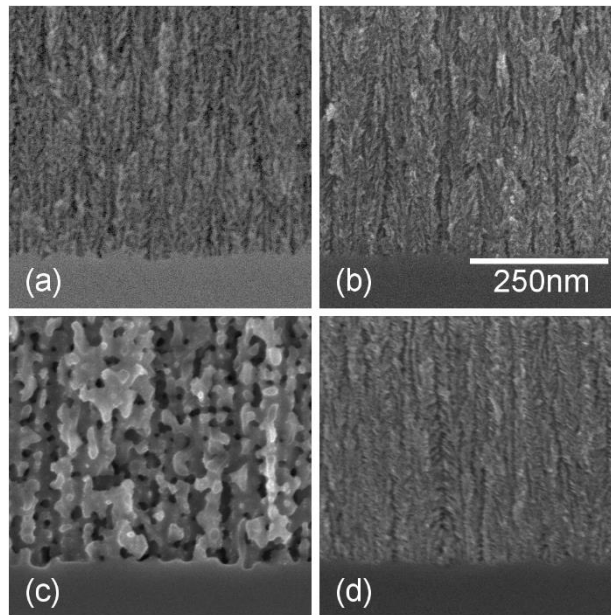


Figure 5. 3 Cross sectional SEM micrographs of a) as formed mesoporous Si (mPSi) and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 650°C. c) and d) present respectively SEM images of the same samples after annealing at 900°C (the scale shown in (b) applies to all (a, c, d) images).

To assess the effect of graphene coating on the crystalline mPSi layers, the samples of mPSi and GPSNC which are not detached from their underlying bulk silicon were characterized by high resolution X-ray diffraction (HRXRD). Figure 5.4 presents  $\omega$ -2 $\theta$  diffraction patterns of the samples in the vicinity of the symmetrical Si (111) reflection. The curves show the typical features of mPSi[93] as two diffraction peaks (P) and (B) are observed, corresponding to the porous layer and the bulk portion of Si underneath respectively. For the samples carbonized at 500°C and 650°C, the peak labeled (P) becomes separated from the (B) peak and shifted towards the lower angles. This shift increases with the carbonization temperature. This is attributed to tensile strains of 0.25% and 0.9% for the porous layer of the samples carbonized at 500°C and 650°C respectively.[94]

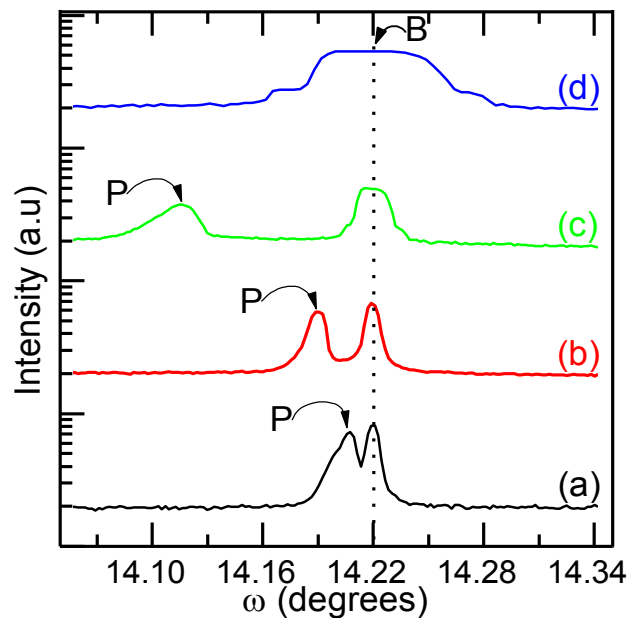


Figure 5. 4  $\omega$ -2 $\theta$  diffraction patterns of the symmetrical (111) reflections where B and P correspond to the “porous layer” and the “bulk” portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi, b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 500°C, c) GPSNC carbonized at 650°C and d) GPSNC carbonized at 800°C.

Symmetrical (1 1 1) reciprocal space map (RSM) XRD measurements are presented in Figure 5.5 and show that after carbonization both B and P peaks appear enlarged in the  $Q_{||}$  direction which is attributed to an increase of the curvature of the samples under stress,[95] however, no significant broadening of the peak (P) can be seen along  $Q_{\perp}$ , thus indicating that the crystalline quality of the

layer is conserved. For a higher process temperature of 800°C, the peaks B and P cannot be seen by RSM characterization, as the carbon uptake further increases, along with its ensuing strain,[94] inducing a plastic relaxation of the porous layer, with its corresponding broad XRD signature (Figure 5.4 a. d).

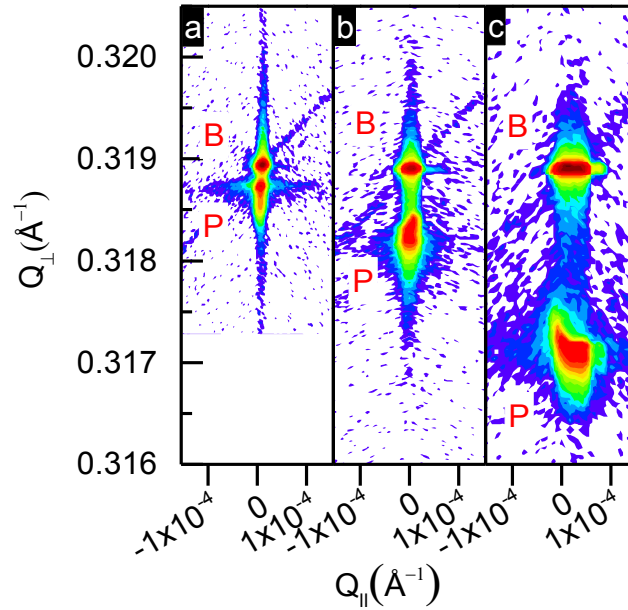


Figure 5. 5 Reciprocal space maps of the symmetrical (1 1 1) reflections where B and P correspond to the “porous layer” and the “bulk” portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC)carbonized at 500°C, and c) GPSNC carbonized at 650°C.

Two reasons can be considered to explain the strain in mPSi after carbonization: 1) the formation of an alloy within the mPSi, effectively changing its lattice constant, or; 2) the creation of a mPSi/Carbon composite. The Raman study of the carbonized mPSi does not show any signs of the presence of a Si-C vibration mode, which should be present in such an alloy, therefore invalidating the first explanation. Also, because of their much smaller covalent radius, SiC-like alloys are expected to have a reduced lattice constant compared to Si, then the corresponding XRD results would appear with a peak (P) shifted towards higher angles. Figure 5.4 clearly shows the opposite behavior, disqualifying this explanation. On the other hand, the Raman spectra presented in Figure 5.2 confirms the presence of graphenic carbon on the pore walls forming a composite structure with the mPSi matrix. Assuming that such a composite is formed, the shift towards a larger lattice constant observed in the XRD measurements would come from a difference in

coefficients of thermal expansion between Si ( $2.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) and graphene ( $-8.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) which explains the origin of the tensile strain that is measured in the mPSi.

To determine the parallel lattice parameter  $a_{\parallel}$ , RSM were measured on the asymmetrical (224) Bragg reflection planes of the samples. The corresponding 2-D RSM are plotted in Figure 5.6. Similarly to the symmetrical RSM, two diffraction peaks, B and P are observed, these two peaks correspond respectively to the underlying bulk Si and the GPSNC layer. However, while  $\Delta Q_{\perp}$  increases with the carbonization temperature, the two peaks share the same  $Q_{\parallel}$  coordinate, independently of the carbonization temperature, suggesting that only the  $a_{\perp}$  is affected whereas the  $a_{\parallel}$  remains the same as bulk silicon,[94][96] showing a pseudomorphic behavior of mPSi under strain. It is worth noticing that this behavior is unusual as the porous film undergoes a strain of 0.9% and its thickness is of 8  $\mu\text{m}$  (supporting material Figure 5.S2). For such strain, the classical theory predicts a critical thickness below 200 nm[12]. Accordingly, an 8  $\mu\text{m}$  thick film should be plastically relaxed which is clearly not the case here.

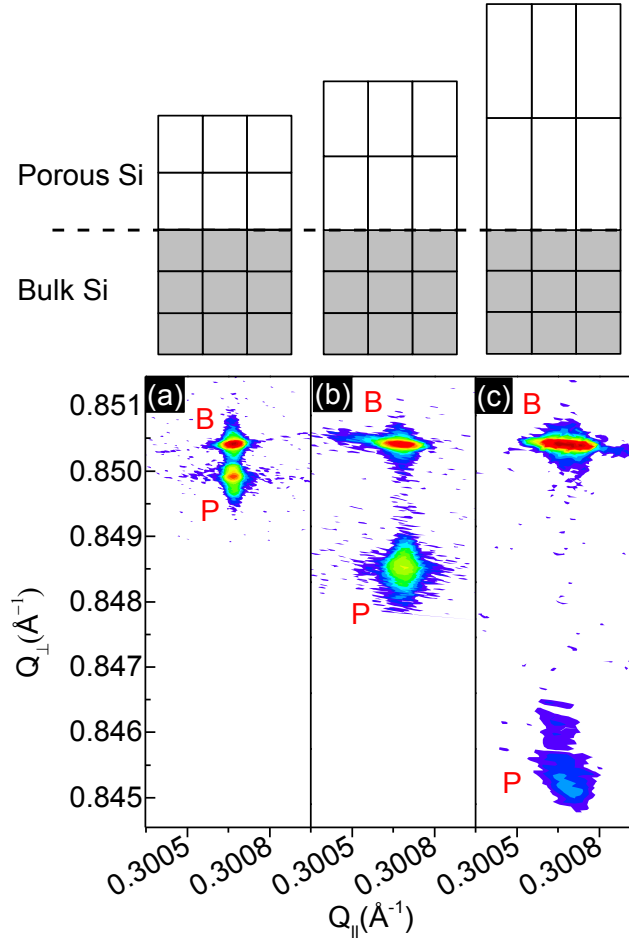


Figure 5. 6 Reciprocal space mappings of the asymmetrical (2 2 4) reflections where B and P correspond to the porous layer and the bulk portion of Si, respectively, for a) Carbon-free mPSi and b) Graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC) carbonized at 500°C, and c) GPSNC carbonized at 650°C. Above, a simplified schematic presenting the relationship between the perpendicular and parallel lattice parameters of the bulk and porous layers.

The critical thickness of relaxation for a pseudomorphic layer on a substrate can be determined by the coincidence of the strain energy density and the screw dislocation generation associated energy.[12] Also, previous studies showed that mPSi is characterized by weakened mechanical elastic properties of the material which can be described by the following empirical rules:[33]  $G(P) = G_{Bulk}(1 - p)^4$  and  $\nu(p) = \nu_{bulk}(1 - p)$ . Based on these empirical rules, we extend People and Bean model[12] and propose a model for the critical thickness of relaxation for a porous layer under strain as a function of the porous layer elastic properties as described by

$$h_c = \frac{1-\nu(1-p)}{(1-p)^4 + \nu(1-p)^5} \frac{b^2}{f^2(f+1)a_s} \frac{1}{16\sqrt{2}\pi} \ln\left(\frac{h_c}{b}\right), \quad (5.1)$$

where  $h_c$  is the critical thickness of relaxation of the porous layer,  $\nu$  is the bulk Poisson's ratio of the material,  $p$  is the porosity of the layer,  $f$  is the lattice mismatch between porous layer and the underlying bulk material,  $a_s$  is the bulk lattice parameter of the material,  $b$  is the magnitude of the burgers vector for a screw dislocation. More details about the modeling methodology can be found as support in Equations 5.S1-5.S6. The results of Equation 5.1 are plotted for different porosities in Figure 5.7 along with the experimental data measured by HRXRD on the samples carbonized at 500°C (square) and 650°C (triangle). The model shows the effect of weakened mechanical properties of mPSi. We can see that the critical thickness of relaxation of the porous layer increases with its porosity, enabling the layer to withstand a higher strain without plastic relaxation. Also, we can see that the modeling results are in good agreement with the experiment, which show pseudomorphic behavior of the porous layer under stress, since the data from the 8  $\mu\text{m}$  thick mPSi layer carbonized at 650°C with a porosity of 60% are below the critical conditions for relaxation (in terms of thickness, porosity and strain).

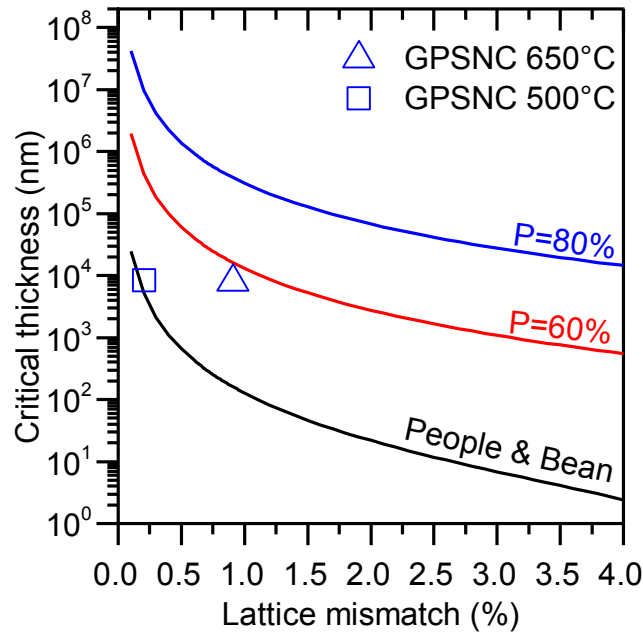


Figure 5. 7 Critical layer thickness of a porous silicon layer for different material porosities. The experimental data from GPSNC carbonized at 500°C (square) and 650°C (triangle) are included for comparison.

However, the porous layer remains biaxially-strained and adapts its in-plane lattice constant to the underlying bulk Si. Because it is the in-plane lattice constant that plays a role in the epitaxial process, the porosification process does not affect the lattice mismatch when using a structure that is composed of (mPSi on Si substrate). Yet, the removal of the underlying bulk Si can create elastic relaxation in the resulting porous membrane and free deformation in all crystalline directions under graphene stress. Therefore we fabricated a free-standing porous membrane carbonized at 650°C with a thickness of 60  $\mu\text{m}$  and a porosity of 60%. For the study of the strain within the Si crystallites, Figure 5.8 presents the confocal Raman spectra around the Si peak for a) a GPSNC free membrane and b) a GPSNC on bulk Si. Both samples were carbonized at 650°C. We can see that in (b) the Si peak appears at 520  $\text{cm}^{-1}$ , very close to the bulk Si spectral position,[97] showing that the crystalline structure of (b) is the same as that of the Si it was made with. This result is in agreement with the RSM data described above. However, the Raman spectrum of the sample (a) shows a frequency shift of the Si peak towards the lower wavenumbers, with a center at 516.9  $\text{cm}^{-1}$ . This indicates the presence of tensile strain within the Si crystallites. Because of its structure made of graphene coated Si crystallites, the strain is attributed to the presence of the graphene shell around the crystallites.[98]–[100] The shell has mechanical properties, such as Young's modulus and thermal expansion coefficient, which are different from those of Si therefore creating stress upon cooldown after carbonization. The GPSNC membrane (a) is not maintained by the bulk silicon. This allows its free deformation under the graphenic coating stress which is not possible for sample (b) which parallel lattice parameter remain the same as bulk Si as presented by the simplified schematics in Figure 5.8. From the Raman shift shown in Figure 5.8, the lattice parameter of the Si crystallites in sample (a) is determined to be under a 0.4% tensile strain by comparison to bulk silicon. As a matter of comparison, this is equivalent to a relaxed  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  virtual substrate with 9.57% of Ge content. The effect discussed here was demonstrated on large single crystalline substrates (up to 4 inches in diameter), and can be extended to other semiconductors substrates such as porous germanium,[101] porous gallium, arsenide[102] or porous indium phosphide[103] and thereby covering the vast majority of lattice constants that are of interest to various solid state devices.

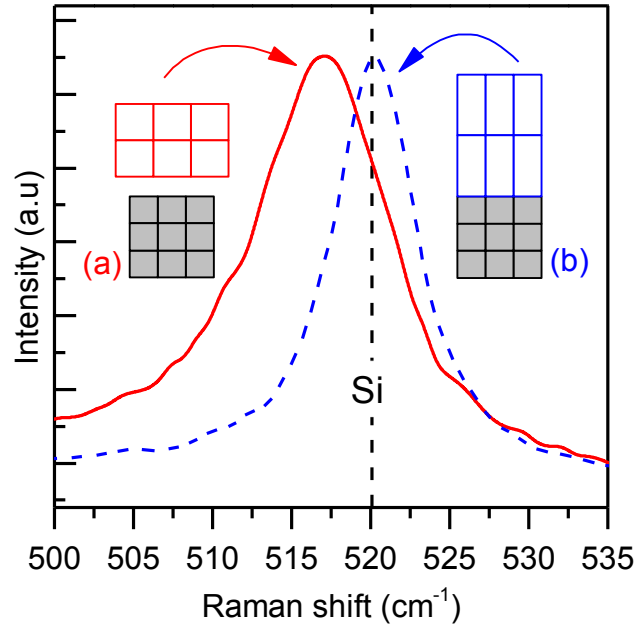


Figure 5. 8 Si Raman shift of a free standing GPSNC membrane (full red line) and a GPSNC on Si sample (blue dashed line). Both samples were carbonized at 650°C. The lattice parameter relationship between the porous layer and the bulk layer is schematically presented for both samples showing that a) the GPSNC free membrane is fully relaxed and that b) the GPSNC on Si sample is coherently strained.

In pseudomorphic epitaxial growth the substrate is typically several orders of magnitude thicker than the deposited layer. In this case, the strain is principally in the deposited layer because of the high thickness of the substrate which makes it rigid. For a more even distribution of the strain energy, Lo and Teng [32], [70] proposed usage of very thin substrate with a thickness lower than its critical thickness of relaxation. In this case, the overall strain energy will never be large enough to generate misfit dislocations. However when the lattice mismatch between the substrate and the desired deposited layer compound is significant (i.e. 1% or more), the critical thickness of relaxation of the deposited layer is so small that no membrane could be fabricated and handled economically to fabricate a compliant substrate. On the other hand, as shown in Figure 5.7, the porosification induces a weakening of the elastic properties and allows compliance of the material with a thickness of several microns such as, a free-standing GPSNC membrane can be fabricated with a thickness of several microns and still remain under the critical thickness, making it a potentially cheap and usable compliant substrate platform.

We propose a new theoretical model which extends the Lo model of compliant substrate[32] to mesoporous materials. The purpose of this model is to define design rules for an effective compliant



substrate based on GPSNC membrane. The model is based on mechanical equilibrium of a coherently strained porous layer. One way of seeing the effect is to plot the normalized effective critical thickness of the deposited layer  $h_{A,eff}$  as a function of the normalized substrate thickness. If the normalized effective critical thickness of the deposited layer ( $h_{A,eff}$ ) is infinite it means that you can virtually grow infinitely thick coherently strained layers on top of the GPSNC virtual substrate. The effective critical thickness  $h_{A,eff}$  can be described as a function of the porous substrate thickness  $h_B$  according to

$$\frac{1}{h_{A,eff}} = \frac{1}{h_{A,c}} - \frac{k_A}{k_B h_B}, \quad (5.2)$$

where  $h_{A,eff}$  is the effective critical thickness of relaxation of the epilayer when deposited on a virtual substrate with a thickness  $h_B$ ,  $h_{A,c}$  is the critical thickness of relaxation of the epilayer when deposited in an infinitely thick substrate,  $k_A$  and  $k_B$  are the relevant elastic constant for the epilayer and the substrate respectively. More details can be found as support in Equation 5.S7 to 5.S13. The results of the modeling are presented in Figure 5.9. As the porosity of the layer increases, the normalized effective critical thickness of relaxation of the deposited layer for a given strain increases as a result of weakened mechanical properties of the porous Si. Thus, it is possible to use compliant porous membranes to allow the growth of pseudomorphic layers with thicknesses exceeding the  $t_c$  while using a thick and handleable porous membranes as a virtual substrate. Practically, for 1% lattice mismatch, the Lo compliant substrate would be require to have a 100 nm thickness, whereas a mesoporous Si membrane compliant substrate could be as thick as 100  $\mu\text{m}$  for 80% porosity.

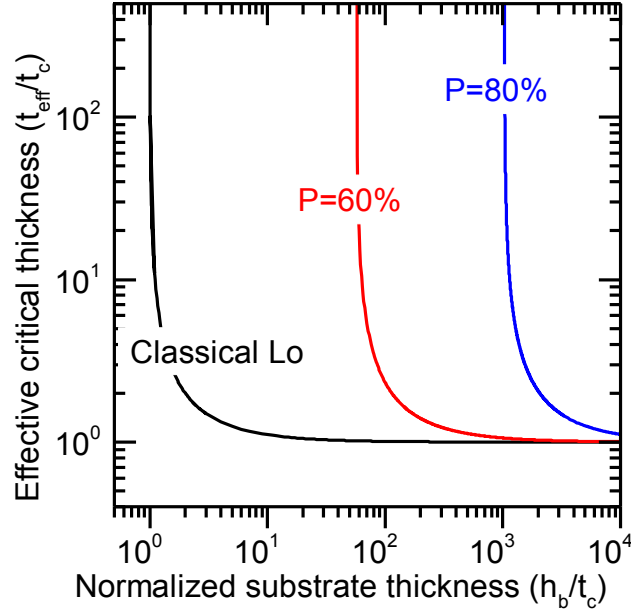


Figure 5. 9 Dependence of the effective critical thickness on the substrate thickness and as a function of the layer porosity. Both axes were normalized to the critical thickness for an infinitely thick substrate.

## 5.4 Conclusion

We report a compliant substrate concept for heteroepitaxy, which is based on a graphene – mesoporous Si nanocomposite free-standing membrane. We demonstrate experimentally that the virtual substrate presents the following characteristics: the fabrication process is simple and can be made at the wafer scale, the virtual substrate show thermal stability up to 900°C and a tunable lattice with a compliant cubic crystalline structure. This makes it appropriate for the subsequent epitaxial growth of an epilayer with an arbitrary lattice constant. Furthermore, we give theoretical guidance for the design of a compliant substrate for a given mismatch. We show that this substrate could be thick enough – in the order of several micrometers - to be handled for further processing.

## 5.5 Experimental Section

**Porous layer fabrication:** The 8  $\mu\text{m}$  thick porous layer was prepared by electrochemical etching of a boron doped *p*-type (0.01-0.02  $\Omega\text{ cm}$ ) Si(111) substrates in an electrolyte with a solution of HF(49%) – ethanol (1:1). For the anodization process, a current density of 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  was used

for porous Si formation. The liftoff of the porous Si membrane was performed by applying 1 A/cm<sup>2</sup> during 3 s.

**Thermal carbonization:** The samples were stored in vacuum immediately after porosification to avoid formation of native oxide. A quartz tube equipped furnace was used for thermal carbonization of the porous silicon samples. First, the samples were dried at 100°C for 30 min under continuous N<sub>2</sub> flux (300 sccm). Second, an acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) flux (100 sccm) was added and the temperature was ramped with a heating rate of 20°C/min to the treatment temperature. Third, the temperature was kept constant for 10 min before stopping the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> then the samples were cooled down under N<sub>2</sub> (500 sccm) to room temperature.

**Characterization:** A scanning electron microscope (SEM) was used to examine the porous layer thickness and morphology before and after carbonization. Raman spectroscopy measurements were performed using an AIST-NT OmegaScope 1000 with a cooled CCD detector, a Nanofinder 30 Raman spectrometer and a solid-state cobolt 04-01 series laser source at 532.1 nm. For structural characterization of the samples, high-resolution X-ray diffraction spectra and reciprocal space maps (RSM) of the samples were obtained using a Philips Panalytical HR-XRD with a Cu K $\alpha_1$  radiation.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

Acknowledgements: The authors would like to thank Stéphanie Sauze, Jean-Baptiste Pigot and Alexandre Juneau Fecteau for their help with sample preparation, Guillaume Bertrand for technical support, Stéphane Gutierrez for SEM characterizations, Guillaume Beaudin for 3D illustrations, Maxime Rondeau, Maxime Darnon, Simon Fafard and Vincent Aimez for fruitful discussions and NSERC strategic project grant program, RQMP and FQRNT for financial support.

“Authors Abderrahim Rahim Boucherif and Dr. Abderraouf Boucherif contributed equally to this work.”

## 5.6 Supporting Information

### Critical thickness of relaxation of porous Si

We consider a strained layer A which has the elastic properties of porous Si (see Equation 5.S4 and 5.S5) grown on a bulk substrate B with the properties of bulk monocrystalline Si. Similarly to People and Bean,[12] in this model we assume that before reaching the critical thickness of relaxation the layer, A is free from dislocations, and that the misfit dislocations creation is determined by the energy balance. The interfacial misfit dislocations will be generated when the areal strain energy density, as described in Equation 5.S2 exceeds the self-energy of a screw dislocation which is described in Equation 5.S1

The energy density associated with an isolated screw dislocation is approximately[12]

$$E_D = \frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a(f)} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \quad (5.S1)$$

and the areal strain energy density associated with a film of thickness  $h$  grown on an infinitely thick substrate is [12]

$$E_h = 2G_p \left( \frac{1+v_p}{1-v_p} \right) hf^2 \quad (5.S2)$$

$a(p)$  and  $a_s$  are respectively the lattice constant of porous and bulk silicon such as :

$$a(f) = (f + 1)a_s \quad (5.S3)$$

$v$  and  $G$  are respectively the Poisson ratio and shear modulus of bulk monocrystalline Si, and  $v_p$  and  $G_p$  represent the Poisson's ratio and shear modulus of a porous Si layer which can be described by the following empirical rules:

$$v_p = v(1 - p) \quad (5.S4)$$

The shear modulus of the porous silicon layer is

$$G_p = G(1 - p)^4 \quad (5.S5)$$

Replacing Equation 5.S1 and 5.S2 into Equation 5.S5, we obtain the critical thickness as a function of the porous layer elastic properties.

$$h_c = \frac{1-v(1-p)}{(1-p)^4 + v(1-p)^5} \frac{b^2}{f^2(f+1)a_s} \frac{1}{16\sqrt{2}\pi} \ln\left(\frac{h_c}{b}\right) \quad (5.S6)$$

The critical thickness  $h_c$  is plotted in Figure 5.6 as a function of the lattice mismatch between the porous layer and the bulk substrate for different porosity of the layer.

### Compliant substrate design rules

In previous work Lo[32] has shown that in pseudomorphic growth of a layer A when using a very thin substrate B with a thickness  $h_B \leq h_{A,C}$  the substrate becomes compliant. As a result, the strain energy is more evenly distributed in the heterostructure which allows the growth of infinitely thick pseudomorphic layers. Through porosification of the substrate B, it is possible to obtain the required compliance properties but with much thicker substrates. In the following is an adaptation of the Lo model for the design of compliant thick porous layer as compliant substrate for heteroepitaxy. For a compliant substrate the misfit strain is shared between the layer and the substrate such as:

$$f_0 \equiv f_A + f_B = \frac{\Delta a}{a} \quad (5.S7)$$

For a coherent interface the net force of the system must be zero such as:

$$\sigma_A h_A - \sigma_B h_B = 0 \quad (5.S8)$$

Considering the elastic constant  $K$ , stress can be related to strain as follows

$$\sigma = Kf \quad (5.S9)$$

Where, according to Equation 5.S2, 5.S4 and 5.S5,  $k_A$  and  $k_B$  are considered to be:

$$k_A = 2G \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \quad (5.S10a)$$

$$k_B = 2G(1-p)^4 \left( \frac{1+\nu(1-p)}{1-\nu(1-p)} \right) \quad (5.S10b)$$

and the elastic energy of the system is

$$E = k_A(h_A f_A^2) + k_B(h_B f_B^2) \quad (5.S11)$$

Considering an infinitely thick substrate, when the elastic energy of the system reaches its critical value  $E_c$ , the critical thickness of the strained layer is

$$h_{A.c} = \frac{E_c}{K_A f_0^2} \quad (5.S12)$$

The effective critical thickness  $h_{A.eff}$  can be described as a function of the porous substrate thickness  $h_B$  as follows:

$$\frac{1}{h_{A.eff}} = \frac{1}{h_{A.c}} - \frac{k_A}{k_B h_B} \quad (5.S13)$$

A plot of Equation 5.S13 is shown in Figure 5.8 and presents the effective critical thickness of the layer as a function of the substrate thickness considering different porosities of the substrate both axes are normalized to the critical thickness of a pseudomorphic layer when deposited on an infinitely thick layer.

## Supplementary Figures

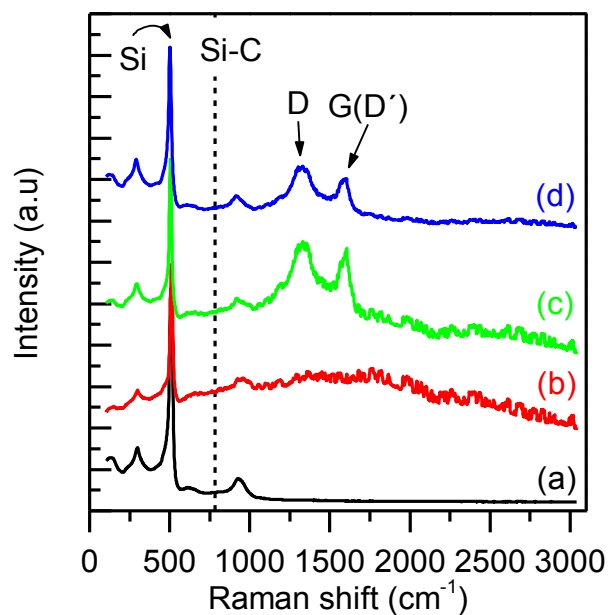


Figure 5.S 1 Raman spectra of a) pristine mesoporous Si and b), c), and d) GCPSNC carbonized at 500°C, 650°C and 800°C respectively. The Si and D, G(D') carbon peaks are labeled. Dashed line represent the Si-C bond signal position.

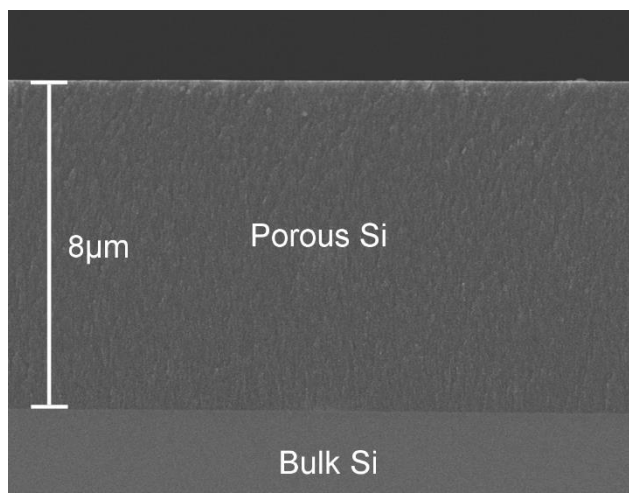


Figure 5.S 2 Cross sectional SEM micrograph of a graphene mesoporous Si nanocomposite sample on bulk Silicon.

## CHAPITRE 6

### ARTICLE : Couche tampon à base de nanocomposites de graphène-Silicium poreux pour la réduction de fissures de surface dans l'hétéroépitaxie GaN

#### 6.1 Avant-propos

**Auteurs et affiliation :**

Abderrahim Rahim Boucherif : Étudiant au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Abderraouf Boucherif : Professionnel de recherche à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

Richard Arès : Professeur à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT)

**Date de soumission :** 31 juillet 2018

**État de l'acceptation :** version soumise en évaluation

**Revue :** Applied Physics Letters Materials

**Référence :** APL materials submission number #LM18-00666

**Titre français :** Couche tampon à base de nanocomposites de graphène-silicium poreux pour la réduction de fissures de surface dans l'hétéroépitaxie GaN

**Contribution au document :** Ma contribution à cet article inclut : La synthèse des matériaux, leurs caractérisations, l'analyse des résultats, ainsi que la rédaction et la réalisation des illustrations. Cet article constitue la partie finale de la thèse, où le matériau nanocomposite graphène-silicium poreux



est utilisé comme couche tampon flexible pour la croissance hétéroépitaxial de GaN sur substrat de Si. Dans cette étude expérimentale comparative, une couche de GaN est crûe simultanément sur trois différents types de substrats incluant : substrat massif de Si monocristalin, une couche de silicium poreux sur Si ainsi qu'une couche GPSNC sur Si. Les échantillons sont caractérisés par différente technique et leurs résultats sont analysés et discutés démontrant les avantages de l'utilisation de la couche tampon GPSNC pour la croissance de GaN.

**Résumé français :**

Un stress thermique survient pendant la croissance de GaN sur le silicium en raison du grand désaccord de coefficient de dilatation thermique entre GaN et Si conduisant à une courbure des plaques de semiconducteur ou même à la formation de fissures à la surface de la couche de GaN. Dans cette étude, une couche tampon flexible à base de nanocomposite de graphène-Si poreux (GPSNC) est proposée et évaluée pour la croissance de GaN sur Si. La croissance de GaN sur GPSNC entraîne une réduction de deux ordres de grandeur de la densité de fissure par rapport au GaN crû sur Si(111) massif. Différents modèles de relaxation, incluant la relaxation élastique et plastique dans la couche tampon GPSNC sont discutés comme une origine potentielle pour la réduction de la densité de la fissure de surface.

## **Graphene-porous silicon nanocomposites based buffer layer for surface crack reduction in GaN on Si heteroepitaxy**

A. R. Boucherif, 1 A. Boucherif, b) 1 Richard Arès,1,a)

*1 Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463, Institut Interdisciplinaire*

*d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K*

*0A5 Québec, Canada*

Thermal stress arises during the growth of GaN on silicon due to the large thermal expansion mismatch between GaN and Si leading to bow of the wafers and formation of cracks on the surface of the GaN epilayer. In this study, a flexible buffer layer based on Graphene-porous Si nanocomposite material (GPSNC) is proposed and evaluated for the growth of GaN on Si. Growth of GaN on GPSNC results in a two orders of magnitude reduction in crack density compared to GaN grown on bulk Si(111). Different relaxation patterns including elastic and plastic relaxation within the GPSNC buffer layer are discussed as a potential origin for the reduction of the surface crack density.

gallium nitride (GaN) and its alloys with aluminum (Al) and indium (In) are promising semiconductors for a broad range of applications. In optoelectronics with emission and detection from ultraviolet to near infrared and also in high power and high frequency transistor application using GaN based high electron mobility transistors [43]. GaN is usually grown on silicon carbide (SiC) and sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) as they offer the closest lattice constant to GaN but monocrystalline silicon (Si) wafers have acquired a lot of interest as substrate for GaN growth as they show many advantages including: a low cost alternative to SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , availability in large size wafers with a diameter up to 12 inches, the higher thermal conductivity of Si and also for the monolitical integration of GaN technologies to the mature and well-established Si based technologies [10]. However, the growth of GaN on silicon presents many challenges especially because of the large

lattice and thermal expansion coefficient mismatch between the two materials that creates a high defect density in the GaN epilayer such as dislocations bow of the wafer and surface crack formation, which leads to detrimental effects on the GaN based devices [59]–[9].

Different approaches were proposed in the literature to grow device quality GaN on Si. Metamorphic growth is one of the most technologically advanced ones and the most used. In this approach an aluminum nitride (AlN) layer followed by thick AlGaIn buffer layer with decreasing Al content is grown before the growth of the active GaN layer. This buffer structure has two purposes: first, it promotes better nucleation conditions as the AlN layer avoids direct contact of Ga and Si at high temperature, thus preventing the formation of the eutectic alloy Ga Si and meltback etching of Si substrate [9]. Second, the thick AlGaIn buffer layers [9] can be used to pre-strain the epitaxial structure during growth so to balance the strain of the system at room temperature, reducing in the process the bow of the wafer and surface crack formation. However, the thick buffer layers required in this approach have thicknesses 5 to 10 times the thickness of the active GaN epilayer layer [2] which is time consuming and can increase the growth costs. In another approach, the buffer layer is grown on a patterned silicon substrate using a SiO<sub>2</sub> or SiN hard-masks [21], [26]–[29]. The GaN is selectively grown in the openings of the hard mask then the growth conditions are tuned to promote lateral overgrowth of GaN bridges which leads to the coalescence of the different GaN islands. As a result, a lower dislocation density is observed in the laterally grown GaN material [30]. However, this technique also requires the use of the thick buffer layers needed for the metamorphic approach and calls for lithography steps which make the process even more costly.

Mesoporous Porous silicon (PS) is a promising material as a buffer layer for GaN heteroepitaxy [104] because of its unique mechanical properties [33]. The anodization of Si allows the creation of a high density of self-assembled nanopores that extend vertically from the surface to the desired thickness. After porosification, the PS layer remains monocrystalline but demonstrate an enhanced flexibility as the young modulus of the layer can be reduced up to two orders of magnitude from its original value as reported by Blanchard et al.[33]. If PS is used as a buffer layer for heteroepitaxy, one could expect that it could serve as a stress relieve buffer. Indeed, it can eventually increase the critical thickness of relaxation of the epilayer [62] and avoid the creation of structural defects such as dislocations and crack formation.[33], [104] another advantage of PS

is that the presence of the nanopores on its surface creates a discontinued surface that can be beneficial to hetero epitaxy as it could promote nanoheteroepitaxy(NHE) and reduce the density of dislocations significantly [36], [105], [106].

The growth of different semiconductor materials has been attempted on PS. Studies include SiGe [34], GaAs [39], Ge [40] and even GaN [35]–[38] with the aim of reducing the stress in the epitaxial layer and to decrease or avoid the formation of defects such as threading dislocations and surface cracks in the epitaxial layer. However, when exposed to the high temperatures needed for epitaxy, the porous silicon structure collapses due to the enhanced diffusion of surface atoms at high temperature, transforming the uniform nanoporous structure to a microporous structure losing in the process its flexibility and creating large pits in the epilayer. We reported previously that depositing graphene on the high specific surface of PS creates a nanocomposite material that remain stable under high temperatures up to 1050°C [62], [107]. In this article, we report the first attempt of GaN growth on graphene- porous silicon nanocomposite which will play the role of a flexible buffer layer that combines the flexibility of mesoporous silicon as well as the thermal stability of graphene [62].

Figure 1 presents a simplified schematic of the simple reproducible and cost effective process used for the synthesis of graphene-mesoporous silicon nanocomposite buffer layer (GPSNC) and its subsequent usage as a virtual substrate for epitaxy. First, a (111) oriented p-type monocrystalline Si wafer with a resistivity of 0.015ohm.cm is porosified through electrochemical etching in an HF:ethanol 1:1 solution at a current density  $j=100\text{mA}/\text{cm}^2$ . After this step, a 100 $\mu\text{m}$  thick 60% mesoporous Si layer is formed. Following the porosification process, the samples are stored in vacuum to limit contamination during the transfer of the samples for graphene deposition. In the second step, the PS layer samples are transferred to a quartz tube CVD reactor for graphene deposition. Acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) is used as the carbon precursor. As we reported previously in [62] the presence of graphene on the surface of PS is meant to promote thermal stability and to maintain the mesoporous Si structure under high temperatures up to 1000°C. The graphene deposition process is done in 3 steps: first the samples are introduced to the quartz tube and dried at 100°C under an  $\text{N}_2$  flow of 300 sccm. In a second step an acetylene flow of 100 sccm is added and the temperature was ramped to 650°C using a 20°C/min heating rate and the temperature is kept

constant for 10 min. Finally, the  $C_2H_2$  flow is stopped and the sample cooled under a 500 sccm flow of  $N_2$  to room temperature. In the step 3 of the process flow, the GPSNC sample is used as a substrate for GaN growth at a temperature of  $875^\circ C$ . The GPSNC is expected to act as a flexible buffer layer that could reduce the strain (thermal and lattice) between the Si substrate and the GaN layer and prevent the formation of defects such as dislocations and surface cracking. The epitaxial layer consists on a  $0.1\ \mu m$  AlN buffer layer followed by a  $1\ \mu m$  thick GaN layer grown by chemical beam epitaxy (CBE) using ammonia ( $NH_3$ ), tri-methyl aluminum and tri-ethylgallium as the nitrogen, aluminum and gallium precursors respectively. For this study 3 different substrates were used for the growth of epitaxial layers: 1) a (111) oriented bulk Si substrate used as reference 2) a  $100\ \mu m$  thick porous Si layer on (111) oriented Si substrate 3) a  $100\ \mu m$  thick graphene-porous Si nanocomposite (GPSNC) layer on (111) oriented Si substrate.

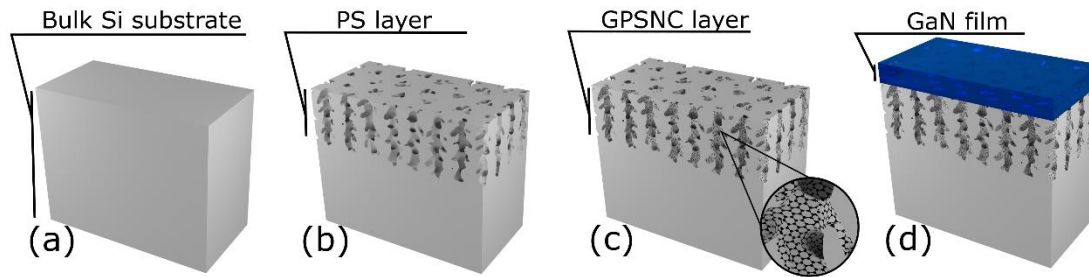


Figure 6. 1 Schematic view of the virtual substrate fabrication process flow: a) bulk Si, b) mesoporous Si(PS) on bulk Si(111), c) graphene–mesoporous Si nanocomposite (GPSNC), d) GaN epilayer growth on GPSNC buffer layer.

Figure 2 shows cross-sectional scanning electron microscopy images of (a) PS layer before growth and a  $0.1\ \mu m$  AlN and a  $1\ \mu m$  thick GaN epilayers grown on three different substrates: (b) conventional monocrystalline Si(111) substrate (c) porous silicon substrate and d) GPSNC layer. The cross-section SEM image of the GaN on Si(111) sample (figure 2b) exhibit a dense GaN and AlN layers and a relatively smooth interface with AlN and Si, this sample is used as the reference for the GaN layer. The GaN on PS sample (figure 2c) shows a very rough interface between GaN, AlN and PS. Following the epitaxial growth, a major morphological change is observed in the PS layer transforming the root-like nanoporous structure into foam-like structure with  $100\ nm$  diameter spheres and voids. This effect is related to the high temperatures needed for the GaN growth leads

to significant material redistribution within the high specific surface of PS leading to recrystallization of the nanoporous regions into areas with bulk silicon like material which lack the flexibility of PS and other areas with large cavities that further led to delamination of the top section of the porous layer and the GaN layer.

Interestingly the growth of GaN on the GPSNC sample (figure 2d) shows a dense GaN layer with a smoother interface between AlN and the GPSNC layer similar to the results obtained on bulk Si. Unlike the PS sample, GPSNC's porous region does not show any evidence of morphological change as the mesoporous structure remains stable under the growth conditions and exhibits a 1-5 nm diameter root-like structure typical of mesoporous Si. As the flexibility of porous Si is directly related to the mesoporous morphology[108], the stability of the GPSNC porous structure could be an indication that its elastic properties are conserved. Also, despite the presence of nanopores on the surface of GPSNC, the GaN surface is continuous, grain boundary coalescence defects can be observed in the GaN epilayer, however, they are not GPSNC specific as the same results can be observed in the GaN on Si reference (figure 2b). As the GaN layer is deposited, the GaN islands coalesce through nanoheteroepitaxy lateral overgrowth (NHELO) building bridges over the nanopores. Comparable effects were observed in Hersee *et al.* [105] as full coalescence of the GaN epilayer could be achieved on nano-patterned Si substrates with 20nm-60nm Si nanopilars over a pitch as high as 110 nm.

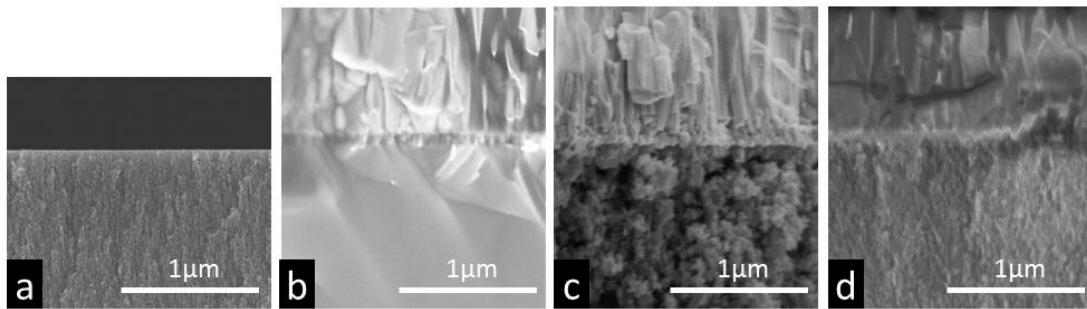


Figure 6. 2 Cross sectional SEM micrographs of a) as formed porous Si. b), c) and d) show a GaN layer grown respectively on bulk Si(111), as formed porous Si and graphene porous silicon nanocomposite flexible buffer layers.

X-ray diffraction (XRD) omega-2theta coupled scans were realized to investigate the effect of the GPSNC buffer layer on the crystalline quality and strain state of the GaN epilayer, the results are illustrated in Figure 3. Figure 3 (a) and figure 3(b) represent respectively the XRD data for a typical GPSNC buffer layer on Si and a GaN epilayer on Si substrate, these two samples will be used as reference. Figure 3(c) represents the XRD diffractogram for the GaN on AlN epilayer grown on GPSNC. Both samples figure 3b and figure 3c show two peaks one coming from the GaN epilayer and the other coming from the substrate Si for figure 3b or GPSNC buffer on Si for figure 3c. Comparing the GaN peaks for both samples shows very similar results with no significant differences in FWHM and in the position of the peak. In XRD the FWHM is correlated with the density of defects in the monocristaline material,[109] these results suggest similar defect densities in both samples. Also, the GaN peak from both samples also shares the same diffraction angle which suggests that the two GaN epilayers have similar strain states. Yet, comparison of the GPSNC peaks without (figure 3a) and with the growth of the GaN epilayer (figure 3c) shows very contrasted results, as after growth of the GaN epilayer (figure 3c) the GPSNC peak FWHM is 100 times larger than the control GPSNC (figure 3a), suggesting major strain relaxation within the GPSNC buffer[109].

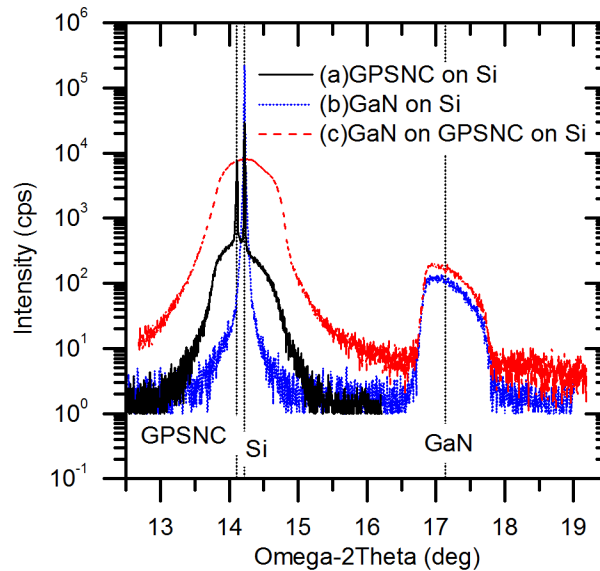


Figure 6. 3  $\omega - 2\theta$  diffraction patterns of the symmetrical reflections for (a) a typical graphene porous silicon nanocomposite layer on Si and for a GaN on AlN epilayers grown on (b) bulk Si(111) and on (c) graphene-mesoporous Si nanocomposite (GPSNC). Solid lines represent the GPSNC, bulk Si and GaN expected diffraction angles respectively.

Figure 4 shows a Nomarski optical microscope photograph of the surface of GaN grown on a silicon substrate with one part left as a standard bulk Si (figure 4a) and the other part processed to form the GPSNC buffer layer (figure 4b). One can clearly distinguish the separation between the two parts as the GaN grown on the GPSNC part (figure 4b) shows a crack density 100 times lower than on the bulk silicon part (figure 4a). Surface cracks are the result of the high tensile thermal strain that is created in the GaN epilayer as a result of the high CTE mismatch between GaN and Si and the high temperature difference as the samples is cooled down from the growth temperature to room temperature. A reduction in surface cracks implies a reduction in the thermal strain within the GaN epilayer, which suggests that the GPSNC flexible buffer acts as an effective strain relief layer which results in a low surface crack density. The formation of surface cracks can be associated to a critical strain energy after which the first crack is created.[15] Despite the strain relief effect of the GPSNC we still observe some cracks on the surface of the GaN grown on GPSNC buffer thus suggesting that the critical strain of crack creation was exceeded which could imply that the GPSNC buffer layer was strained beyond its elastic limit. From the observations obtained from figure 3 and figure 4, we can deduce three different relaxation stages in the GaN on GPSNC as a function of the strain of the system. First, the GPSNC flexible buffer layer can absorb part of the stress through elastic relaxation, beyond the elastic limit of GPSNC, dislocations are created within the GPSNC crystallites which could explain the enlargement of the GPSNC peak after GaN growth (figure 3c). Finally, the GPSNC reaches its fracture point creating a surface crack in the process.

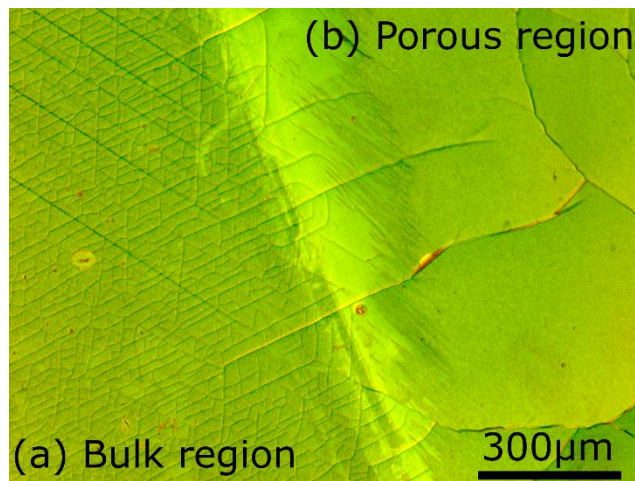


Figure 6. 4 Nomarski interferential microscopy of GaN on (a) bulk silicon and on (b) graphene-porous Si nanocomposite



In conclusion, we proposed the growth of GaN on a flexible buffer layer based on graphene-porous silicon nanocomposite (GPSNC). A two orders of magnitude reduction in surface crack density is reported in GaN grown on GPSNC as evidence of its strain relief capability. Nanoheteroepitaxy is successfully achieved on the discontinued surface of GPSNC. A continuous GaN layer is obtained on top of the pores and the crystalline quality of the GaN layer remain close to the GaN on Si reference.

# CHAPITRE 7

## CONCLUSION

Dans ces travaux, le procédé d'épithaxie est révisé dans sa globalité afin de réduire les coûts associés à la croissance épithaxiale, mais aussi pour augmenter la qualité des matériaux synthétisés ainsi que les performances des dispositifs à base de ces derniers. Dans le but d'atteindre ces objectifs, cette thèse est articulée autour de trois sections représentées par 3 articles dans les chapitres 5, 6 et 7 :

Dans la première partie de ce projet, un nouveau réacteur à injection focalisé a été utilisé avec succès pour la croissance par épithaxie à jet chimique de nitrure de gallium (GaN). Les résultats montrent des couches minces de GaN monocristallines avec de bonnes propriétés structurales et optiques comme indiqué par la diffraction des rayons X haute résolution et les mesures de photoluminescence. La croissance de GaN dopé au Si permet l'obtention de GaN de type n. Les résultats de caractérisation électriques des couches minces de GaN par effet Hall montrent des propriétés électriques à l'état de l'art avec une densité d'électrons allant jusqu'à  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  pour une mobilité de  $204 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Les tests d'injection du réacteur montrent que la nouvelle conception d'injecteur à faisceau de gaz focalisé permet un rendement élevé d'utilisation de précurseurs gazeux dans la croissance de CBE. Les profils d'injection de gaz montrent des efficacités d'injection jusqu'à 27%. Ces résultats démontrent le potentiel de la technologie proposée pour améliorer l'utilisation du gaz pour une croissance plus efficace de GaN.

Dans la deuxième partie de ces travaux, nous rapportons un concept de substrat compliant pour l'hétéroépithaxie, qui est basé sur une membrane autoportante à base de nanocomposite graphène-Si mésoporeux. Nous démontrons expérimentalement que le substrat virtuel présente les caractéristiques suivantes: le processus de fabrication est simple et peut être réalisé à l'échelle de la gaufre de silicium, le substrat virtuel montre une stabilité thermique jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  et dispose d'un paramètre de maille accordable et compliant avec une structure cristalline cubique. Ceci rend ce substrat approprié pour la croissance épithaxiale d'une couche épithaxiale épaisse avec un paramètre de maille arbitraire. En outre, nous proposons un modèle théorique pour la conception du substrat compliant pour un désaccord de maille donné. Enfin, nous démontrons que le substrat virtuel compliant dispose d'une épaisseur suffisante pour permettre son utilisation subséquente dans des procédés de microfabrication.

La dernière partie de ce projet illustre une étude expérimentale sur les effets de l'utilisation d'une couche tampon compliant GPSNC sur la croissance de GaN. À cet effet, la croissance de GaN est réalisée simultanément sur une couche tampon de GPSNC et sur substrat de Si massif ainsi que sur SP. Des observations MEB en vue de coupe confirment la stabilité de la morphologie de GPSNC sous les conditions de croissance de GaN contrairement à la couche de SP qui montre une redistribution majeure du matériau dans la partie poreuse. Une caractérisation XRD de couche GaN crût simultanément sur Si massif et GPSNC suggère une qualité cristalline similaire entre les deux couches. Néanmoins, une grande amélioration est observée dans la densité de fissure à la surface de GaN où la couche de GaN crût sur GPSNC montre une réduction de la densité de fissures de près de deux ordres de grandeur en comparaison avec la couche GaN crût sur Si massif.

## 7.1 Contributions originales

Les contributions originales de ce projet sont :

- Validation d'un nouveau concept de réacteur d'épithaxie à jet chimique focalisé
  - Calibration de la croissance de AlN sur substrats GaN et Si(111)
  - Calibration de croissance u-GaN sur substrats GaN et Si(111)
  - Calibration de la croissance de n-GaN sur substrats GaN et Si(111)
- Création d'un nouveau substrat virtuel à base de nanocomposite graphène- silicium poreux :
  - Bonne structure cristalline
  - Paramètre de maille flexible (compliant) paramètre de maille adaptable
  - Stable à haute température au minimum jusqu'à 900°C
  - Procédé extensible pour des larges tailles de substrat
  - Facilement manipulable
  - Fabriqué par un procédé simple et bas coût

- Étude de la croissance de GaN sur couche tampon GPSNC pour la réduction de la densité de fissure de surface.
  - La morphologie de la couche tampon GPSNC est stable sous les conditions de croissance de GaN
  - La croissance de GaN sur couche tampon GPSNC permet une qualité cristalline similaire à celle de GaN sur Si massif.
  - La croissance de GaN simultanément sur GPSNC et Si massif montre une densité de fissures près de deux ordres de grandeur plus faibles que celle observée sur Si massif.
- Étude des propriétés thermiques du nanocomposite graphène-Si poreux (Article publié en collaboration avec Gitanjali Kolhatkar et al. [107])
  - Étudier la stabilité thermique de GPSNC à très haute température
  - Déterminer la conductivité thermique de GPSNC par spectroscopie Raman.

## 7.2 Perspectives

En vue des résultats très prometteurs obtenus et du potentiel exceptionnel que représente le nanocomposite GPSNC, plusieurs travaux sont en cours en guise de suite à ce projet. Ci-dessous la liste des travaux en cours.

1. Application comme substrat compliant pour l'épitanie :
  - a. Optimisation de la croissance de GaN sur substrat GPSNC : suite aux résultats prometteurs décrits dans l'article « Couche tampon à base de nanocomposites de graphène-Silicium poreux pour la réduction de fissures de surface dans l'hétéroépitanie GaN », une étude systématique sera réalisée pour identifier les conditions optimales pour la croissance de GaN sur GPSNC. Ceci inclut l'utilisation de différents procédés de nettoyage de surface de GPSNC pour l'amélioration des conditions de nucléation de la couche épitanie ainsi qu'une optimisation des propriétés élastiques et structurelles de la couche GPSNC à travers l'optimisation

des paramètres de porosification et de déposition de graphène ainsi que d'optimiser les des conditions de croissance de la couche GaN.

- b. Croissance de SiGe sur GPSNC : dans un projet en cours le substrat virtuel GPSNC a été utilisé pour la croissance de SiGe, des résultats préliminaires sont déjà disponible et les travaux pour étudier l'effet de l'utilisation d'un tel substrat sur l'état de contrainte de la couche GPSNC.
  - c. Croissance de matériaux III-V sur GPSNC : des travaux sont en cours pour l'utilisation de GPSNC comme substrat compliant pour la croissance de différents matériaux III-V dont le GaAs.
2. Étude des propriétés de GPSNC : Le GPSNC est un matériau nanocomposite dont les propriétés sont réglables en fonction des conditions de synthèse utilisées. Profitant des propriétés exceptionnelles du Si et du graphène, ce matériau à un grand potentiel pour une large gamme d'application. Pour comprendre le plein potentiel de ce matériau, il est important d'étudier ses propriétés physiques qui sont encore inconnues. À cet effet plusieurs études sont en cours de réalisation.
- a. Propriétés thermiques : Les propriétés de GPSNC sont étudiées en terme conductivité thermique ainsi qu'en stabilité à haute température. À cet effet, l'article intitulé « Extreme temperature stability of thermally insulating graphene-mesoporous-silicon nanocomposite » a été publié dans le journal Nanotechnology[107].
  - b. Propriétés électriques : Des travaux sont en cours de réalisation pour l'étude des propriétés électriques de ce matériau en termes de conductivité, mais aussi pour les applications de stockage d'énergie tel les batteries lithium ion et les super capacités.
  - c. Propriétés thermoélectriques : Ce matériau montre une conductivité électrique augmentée et des propriétés d'isolation thermique élevée. La combinaison de ces deux propriétés est idéale pour les applications de piles thermoélectriques. Des travaux sont en cours de réalisation pour explorer le potentiel de GPSNC pour les applications thermoélectriques.



# LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] U.S. Energy Information Administration, “International Energy Outlook 2017,” 2017. .
- [2] D. Zhu, D. J. Wallis, and C. J. Humphreys, “Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, no. 10, p. 106501, Oct. 2013.
- [3] P. Ruterana, M. Albrecht, and J. Neugebauer, *Nitride Semiconductors*. Toronto: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [4] R. Stankiewicz, “High-carrier-concentration n-type Ammono-GaN substrates,” 2011. [Online]. Available: [https://www.ammono.com/files/products/Ammono\\_GaN\\_High-carrier-concentration\\_n-type\\_substrates\\_v\\_20110906.pdf](https://www.ammono.com/files/products/Ammono_GaN_High-carrier-concentration_n-type_substrates_v_20110906.pdf). [Accessed: 05-Oct-2017].
- [5] C. Hemmingsson, P. P. Paskov, G. Pozina, M. Heuken, B. Schineller, and B. Monemar, “Growth of bulk GaN in a vertical hydride vapour phase epitaxy reactor,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 40, no. 4–6 SPEC. ISS., pp. 205–213, Oct. 2006.
- [6] G. Pozina, S. Khromov, C. Hemmingsson, L. Hultman, and B. Monemar, “Effect of silicon and oxygen doping on donor bound excitons in bulk GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 16, p. 165213, Oct. 2011.
- [7] G. Pozina, C. Hemmingsson, J. P. Bergman, D. Trinh, L. Hultman, and B. Monemar, “Dynamics of bound excitons versus thickness in freestanding GaN wafers grown by halide vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 22, 2007.
- [8] X. . Shen, S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, “Chemical beam epitaxy of GaN using triethylgallium and ammonia,” *J. Cryst. Growth*, vol. 188, no. 1–4, pp. 86–91, Jun. 1998.
- [9] D. Zhu, D. J. Wallis, and C. J. Humphreys, “Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 76, no. 10, p. 106501, 2013.
- [10] R. Comyn, Y. Cordier, V. Aimez, and H. Maher, “Reduction of the thermal budget of AlGaIn/GaN heterostructures grown on silicon: A step towards monolithic integration of GaN-HEMTs with CMOS,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 5, pp. 1145–1152, 2015.

- [11] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 118–125, 1974.
- [12] R. People and J. C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  strained-layer heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, p. 322, 1985.
- [13] R. People and J. C. Bean, "Erratum: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  strained-layer heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, p. 322, 1985.
- [14] R. T. Murray, C. J. Kiely, and M. Hopkinson, "General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 325–330, 2000.
- [15] R. T. Murray, C. . Kiely, and M. Hopkinson, "Crack formation in III-V epilayers grown under tensile stress on  $\text{InP}(001)$  substrates," *Philos. Mag. A*, vol. 74, no. 2, pp. 383–393, 1996.
- [16] P. Chen *et al.*, "Growth of high quality GaN layers with AlN buffer on  $\text{Si}(111)$  substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 225, pp. 150–154, 2001.
- [17] Y. Lu *et al.*, "Influence of the growth temperature of the high-temperature AlN buffer on the properties of GaN grown on  $\text{Si}(111)$  substrate," *J. Cryst. Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 4–11, 2004.
- [18] M. Wu *et al.*, "Effect of the N/Al ratio of AlN buffer on the crystal properties and stress state of GaN film grown on  $\text{Si}(111)$  substrate," *J. Cryst. Growth*, vol. 260, no. 3–4, pp. 331–335, 2004.
- [19] B. S. Zhang *et al.*, "Influence of high-temperature AlN buffer thickness on the properties of GaN grown on  $\text{Si}(111)$ ," *J. Cryst. Growth*, vol. 258, no. 1–2, pp. 34–40, 2003.
- [20] J. H. Yang, S. M. Kang, D. V. Dinh, and D. H. Yoon, "Influence of AlN buffer layer thickness and deposition methods on GaN epitaxial growth," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5057–5060, 2009.



- [21] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, “Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 17672, no. 61, pp. 72–714, 1999.
- [22] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Selective growth of wurtzite GaN and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 144, no. 3–4, pp. 133–140, 1994.
- [23] S. Nagahama *et al.*, “High-Power and Long-Lifetime InGaN Multi-Quantum-Well Laser Diodes Grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 2, No. 7A, pp. L647–L650, Jul. 2000.
- [24] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, “Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN,” *Phys. Status Solidi*, vol. 43, no. 1, pp. 1–43, 2001.
- [25] S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Illegems, “Bending of dislocations in GaN during epitaxial lateral overgrowth,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 20, pp. 4648–4650, 2004.
- [26] A. Strittmatter *et al.*, “Maskless epitaxial lateral overgrowth of GaN layers on structured Si(111) substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 727–729, 2001.
- [27] H. Naoi, M. Narukawa, H. Miyake, and K. Hiramatsu, “Epitaxial lateral overgrowth of GaN on selected-area Si(1 1 1) substrate with nitrided Si mask,” *J. Cryst. Growth*, vol. 248, no. SUPPL., pp. 573–577, 2003.
- [28] W. Ju, D. A. Gulino, and R. Higgins, “Epitaxial lateral overgrowth of gallium nitride on silicon substrate,” *J. Cryst. Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 30–34, 2004.
- [29] B. Kim *et al.*, “Epitaxial lateral overgrowth of GaN on Si (111) substrates using high-dose,  $\text{N}^+$  ion implantation,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 16, no. 1–3, pp. 80–84, 2010.
- [30] E. Feltin *et al.*, “Epitaxial lateral overgrowth of GaN on Si (111),” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 182–185, 2003.
- [31] M. S. Leite, E. C. Warmann, G. M. Kimball, S. P. Burgos, D. M. Callahan, and H. A.

- Atwater, "Wafer-scale strain engineering of ultrathin semiconductor crystalline layers," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 33, pp. 3801–3807, 2011.
- [32] Y. H. Lo, "New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 18, p. 2311, 1991.
- [33] N. P. Blanchard *et al.*, *Semiconductor-On-Insulator Materials for Nanoelectronics Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [34] I. Berbezier *et al.*, "Accommodation of SiGe strain on a universally compliant porous silicon substrate," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 3, pp. 035315–035319, 2014.
- [35] a. Matoussi *et al.*, "Morphological, structural and optical properties of GaN grown on porous silicon/Si(100) substrate," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 515–519, 2008.
- [36] H. Ishikawa, K. Shimanaka, F. Tokura, Y. Hayashi, Y. Hara, and M. Nakanishi, "MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 4900–4903, 2008.
- [37] a. Matoussi *et al.*, "Luminescent properties of GaN films grown on porous silicon substrate," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 3, pp. 399–403, 2010.
- [38] H. Ishikawa, K. Shimanaka, M. A. B. M. Amir, Y. Hara, and M. Nakanishi, "Improved MOCVD growth of GaN on Si-on-porous-silicon substrates," in *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2010, vol. 7, no. 7, pp. 2049–2051.
- [39] Y. Hayashi *et al.*, "Thermal stress relaxation in GaAs layer on new thin Si layer over porous Si substrate grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 37, no. 11 SUPPL. B, pp. L1354–L1357, Nov. 1998.
- [40] M. Aouassa *et al.*, "Ultra-thin planar fully relaxed Ge pseudo-substrate on compliant porous silicon template layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 23, p. 233105, Dec. 2012.
- [41] V. M. Kaganer, O. Brandt, a. Trampert, and K. H. Ploog, "X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 4, p. 45423, 2005.
- [42] A. R. Boucherif *et al.*, "Focused gas beam injection for efficient ammonia-molecular beam

- epitaxial growth of III-nitride semiconductors,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 34, no. 2, p. 02L116, Mar. 2016.
- [43] S. W. Kaun, M. H. Wong, U. K. Mishra, and J. S. Speck, “Molecular beam epitaxy for high-performance Ga-face GaN electron devices,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, p. 74001, 2013.
- [44] E. C. H. Kyle, S. W. Kaun, P. G. Burke, F. Wu, Y.-R. Wu, and J. S. Speck, “High-electron-mobility GaN grown on free-standing GaN templates by ammonia-based molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 19, p. 193702, 2014.
- [45] M. Kamp, M. Mayer, A. Pelzmann, and K. J. Ebeling, “Fundamentals, material properties and device performances in GaN MBE using on-surface cracking of ammonia,” *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 2, no. 23–26, p. art. no.-26, 1997.
- [46] a. L. Corrion, C. Poblenz, F. Wu, and J. S. Speck, “Structural and morphological properties of GaN buffer layers grown by ammonia molecular beam epitaxy on SiC substrates for AlGaIn/GaN high electron mobility transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 93529, 2008.
- [47] a. Y. Cho, “Growth of extremely uniform layers by rotating substrate holder with molecular beam epitaxy for applications to electro-optic and microwave devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 5, p. 360, 1981.
- [48] D. W. Weyburne and B. S. Ahern, “Design and operating considerations for a water-cooled close-spaced reactant injector in a production scale MOCVD reactor BT - Proceedings of the 1996 8th International Conference on Metallorganic Vapour Phase Epitaxy, June 9, 1996 - June 13, 1996,” *J. Cryst. Growth*, vol. 170, no. 1–4, pp. 77–82, 1997.
- [49] L. Isnard and R. Arès, “Theoretical and experimental molecular beam angular distribution studies for gas injection in ultra-high vacuum,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 1640–1645, 2009.
- [50] J. L. Benchimol, “High growth rate of III–V compounds by free carrier gas chemical beam epitaxy,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 13, no. 1, p. 55, 1995.

- [51] J. L. Benchimol and M. Ancilotti, "Simple high conductance gas line for high growth rate and low transient," *Journal of Crystal Growth*, vol. 164, pp. 22–27, 1996.
- [52] W. T. Tsang and E. F. Schubert, "Extremely high quality Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP quantum wells grown by chemical beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 4, p. 220, 1986.
- [53] R. Benzaquen, a. P. Roth, and R. Leonelli, "Structural and optical characterization of monolayer interfaces in Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP multiple quantum wells grown by chemical beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 5, p. 2640, 1996.
- [54] S. Yonemura, T. Yaguchi, H. Tsuchiya, N. Shimoyama, T. Suemasu, and F. Hasegawa, "Comparison between monomethyl hydrazine and ECR plasma activated nitrogen as a nitrogen source for CBE growth of GaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 188, no. 1–4, pp. 81–85, Jun-1998.
- [55] P. Clausing, "The Flow of Highly Rarefied Gases through Tubes of Arbitrary Length," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 5, p. 636, Sep. 1971.
- [56] E. Arslan, M. K. Ozturk, A. Teke, S. Ozcelik, and E. Ozbay, "Buffer optimization for crack-free GaN epitaxial layers grown on Si(1 1 1) substrate by MOCVD," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 15, p. 155317, Aug. 2008.
- [57] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, "Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 15, p. 152108, 2010.
- [58] M. a. Reshchikov and H. Morkoç, "Luminescence properties of defects in GaN," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, p. 61301, 2005.
- [59] Y.-S. Choi *et al.*, "Effects of dislocations on the luminescence of GaN/InGaN multi-quantum-well light-emitting-diode layers," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2614–2617, Aug. 2004.
- [60] S. Fritze *et al.*, "High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 12, p. 122104, 2012.
- [61] S. K. Noh *et al.*, "Doping characteristics of Si-doped n-GaN epilayers grown by low-pressure metal-organic chemical-vapor deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 32, no. 6,

- pp. 851–856, 1998.
- [62] A. R. Boucherif, A. Boucherif, G. Kolhatkar, A. Ruediger, and R. Arès, “Graphene-Mesoporous Si Nanocomposite as a Compliant Substrate for Heteroepitaxy,” *Small*, vol. Accepted, p. 1603269, Mar. 2017.
  - [63] J. C. Zolper and A. M. Barnett, “The effect of dislocations on the performance of gallium arsenide solar cells,” in *Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 678–683 vol.1.
  - [64] V. B. Shikin and N. I. Shikina, “Charged dislocations in semiconductors,” *Phys. Status Solidi*, vol. 108, no. 2, pp. 669–681, Aug. 1988.
  - [65] C. L. Andre *et al.*, “Impact of threading dislocations on both n/p and p/n single junction GaAs cells grown on Ge/SiGe/Si substrates,” in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2002., 2002, no. 1, pp. 1043–1046.
  - [66] P. Kidd *et al.*, “Comparison of the crystalline quality of step-graded and continuously graded InGaAs buffer layers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 169, no. 4, pp. 649–659, Dec. 1996.
  - [67] K. E. Lee and E. A. Fitzgerald, “High-quality metamorphic compositionally graded InGaAs buffers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 2, pp. 250–257, 2010.
  - [68] H. Hu *et al.*, “Modified dislocation filter method: toward growth of GaAs on Si by metal organic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 6, p. 588, 2016.
  - [69] J. Yang, P. Bhattacharya, and Z. Mi, “High-performance In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs quantum-dot lasers on silicon with multiple-layer quantum-dot dislocation filters,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 11, pp. 2849–2855, 2007.
  - [70] D. Teng and Y. H. Lo, “Dynamic model for pseudomorphic structures grown on compliant substrates: An approach to extend the critical thickness,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 1, p. 43, 1993.
  - [71] M. M. Roberts *et al.*, “Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 388–393, May 2006.
  - [72] J. E. Ayers, “Compliant substrates for heteroepitaxial semiconductor devices: Theory,

- experiment, and current directions,” *J. Electron. Mater.*, vol. 37, no. 10, pp. 1511–1523, 2008.
- [73] L. Gong, I. A. Kinloch, R. J. Young, I. Riaz, R. Jalil, and K. S. Novoselov, “Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 24, pp. 2694–2697, 2010.
- [74] Y. Alaskar *et al.*, “Towards van der Waals Epitaxial Growth of GaAs on Si using a Graphene Buffer Layer,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 42, pp. 6629–6638, 2014.
- [75] J. H. Choi *et al.*, “Heteroepitaxial Growth of GaN on Unconventional Templates and Layer-Transfer Techniques for Large-Area, Flexible/Stretchable Light-Emitting Diodes,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 505–521, 2016.
- [76] J. Kim *et al.*, “Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4836, Sep. 2014.
- [77] J. Kim *et al.*, “Layer-Resolved Graphene Transfer via Engineered Strain Layers,” *Science* (80-. ), vol. 342, no. 6160, pp. 833–836, Nov. 2013.
- [78] J.-N. Aqua, L. Favre, A. Ronda, A. Benkouider, and I. Berbezier, “Configurable Compliant Substrates for SiGe Nanomembrane Fabrication,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 7, pp. 3399–3406, Jul. 2015.
- [79] K. Kim *et al.*, “High-temperature stability of suspended single-layer graphene,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 302–304, 2010.
- [80] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, and B. Li, “Young’s modulus of graphene: A molecular dynamics study,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 11, p. 113405, Sep. 2009.
- [81] D. Yoon, Y.-W. Son, and H. Cheong, “Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3227–31, Aug. 2011.
- [82] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, “Raman scattering by silicon and germanium,” *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 712–714, Mar. 1967.
- [83] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, Oct. 2006.

- [84] K. Kim, C. Lee, and J. Choi, “Catalyst-Free Direct Growth of Triangular Nano-Graphene on All Substrates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14488–14493, Aug. 2011.
- [85] L. Oakes *et al.*, “Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3020, 2013.
- [86] H. Okumura *et al.*, “Raman scattering of SiC: Application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 3, p. 1134, Feb. 1987.
- [87] P. Thanh Trung *et al.*, “Direct growth of graphene on Si(111),” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 22, p. 223704, Jun. 2014.
- [88] J.-H. Lee *et al.*, “Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium,” *Science (80-. )*, vol. 344, no. 6181, pp. 286–289, Apr. 2014.
- [89] A. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [90] M. Y. Ghannam, A. S. Alomar, J. Poortmans, and R. P. Mertens, “Interpretation of macropore shape transformation in crystalline silicon upon high temperature processing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 7, p. 74902, Oct. 2010.
- [91] G. Müller, M. Nerding, N. Ott, H. P. Strunk, and R. Brendel, “Sintering of porous silicon,” *Phys. status solidi*, vol. 197, no. 1, pp. 83–87, May 2003.
- [92] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, R. Brendel, and H. P. Strunk, “Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 497–503, Jan. 2004.
- [93] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister, and A. Freund, “Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction,” *J. Cryst. Growth*, vol. 68, no. 3, pp. 727–732, Oct. 1984.
- [94] D. Buttard, D. Bellet, and G. Dolino, “X-ray-diffraction investigation of the anodic oxidation of porous silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 8060–8070, May 1996.
- [95] A. Torabi, W. E. Hoke, J. J. Mosca, J. J. Siddiqui, R. B. Hallock, and T. D. Kennedy,

- “Influence of AlN nucleation layer on the epitaxy of GaN/AlGaN high electron mobility transistor structure and wafer curvature,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 23, no. 3, p. 1194, 2005.
- [96] G. Bauer, J. Li, and E. Koppensteiner, “X-ray reciprocal space mapping of Si/Si1 - xGe heterostructures,” *J. Cryst. Growth*, vol. 157, pp. 61–67, 1995.
- [97] S. R. Goodes, T. E. Jenkins, M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, and C. Pickering, “The characterisation of porous silicon by Raman spectroscopy,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 5, pp. 483–487, May 1988.
- [98] O. Marty, T. Nychporuk, J. de la Torre, V. Lysenko, G. Bremond, and D. Barbier, “Straining of monocrystalline silicon thin films with the use of porous silicon as stress generating nanomaterial,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 101909, 2006.
- [99] A. Boucherif *et al.*, “Straining of SiGe ultrathin films with mesoporous Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 13, p. 131910, 2010.
- [100] A. Boucherif *et al.*, “Tensile strain engineering of Si thin films using porous Si substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 9, pp. 2466–2469, Feb. 2010.
- [101] S. Miyazaki, K. Sakamoto, K. Shiba, and M. Hirose, “Photoluminescence from anodized and thermally oxidized porous germanium,” *Thin Solid Films*, vol. 255, no. 1–2, pp. 99–102, 1995.
- [102] M. Hao, H. Uchida, C. Shao, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, “Porous GaAs formed by a two-step anodization process,” *J. Cryst. Growth*, vol. 179, no. 3–4, pp. 661–664, 1997.
- [103] E. P. Domashevskaya *et al.*, “Investigations of porous InP properties by XRD, IR, USXES, XANES and PL techniques,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 147, no. 2–3, pp. 144–147, Feb. 2008.
- [104] R. S. Dariani, *Handbook of Porous Silicon*, no. Imai 1981. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [105] S. D. Hersee, X. Y. Sun, X. Wang, M. N. Fairchild, J. Liang, and J. Xu, “Nanoheteroepitaxial growth of GaN on Si nanopillar arrays,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no.



- 12, pp. 1–5, 2005.
- [106] D. Zubia, S. H. Zaidi, S. R. J. Brueck, and S. D. Hersee, “Nanoheteroepitaxial growth of GaN on Si by organometallic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 7, pp. 858–86, 2000.
- [107] G. Kolhatkar *et al.*, “Extreme temperature stability of thermally insulating graphene-mesoporous-silicon nanocomposite,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 145701, p. 7, 2018.
- [108] L. Canham, *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [109] M. E. Vickers *et al.*, “In-plane imperfections in GaN studied by x-ray diffraction,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10A, pp. A99–A104, May 2005.